

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08F 297/08, 210/06, C08L 23/10, 53/00, C08K 3/00, 5/098, 5/13, 5/10, 5/16, 5/52, 7/14		A1	(11) 国際公開番号 WO99/64490
			(43) 国際公開日 1999年12月16日(16.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03030		(22) 国際出願日 1999年6月7日(07.06.99)	
(30) 優先権データ 特願平10/158140 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158141 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158144 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158147 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158240 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158242 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158243 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158244 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158245 1998年6月5日(05.06.98) 特願平10/158250 1998年6月5日(05.06.98)		小瀬垣公徳(KOSEGAKI, Kimiho)[JP/JP] 〒100-0006 東京都千代田区有楽町一丁目10番1号 日本ポリケム株式会社 本社環境保安・品質保証室内 Tokyo, (JP) 菅野利彦(SUGANO, Toshihiko)[JP/JP] 田谷野孝夫(TAYANO, Takao)[JP/JP] 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社 プロセス開発センター内 Mie, (JP) 鈴木 亨(SUZUKI, Toru)[JP/JP] 丸山康夫(MARUYAMA, Yasuo)[JP/JP] 柴田 理(SHIBATA, Osamu)[JP/JP] 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鶴田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP) 宇佐美隆生(USAMI, Takao)[JP/JP] 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 三菱化学株式会社 筑波研究所内 Ibaraki, (JP)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ポリケム株式会社 (JAPAN POLYCHEM CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0006 東京都千代田区有楽町一丁目10番1号 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 早川 優(HAYAKAWA, Yu)[JP/JP] 小笠原剛(OGASAWARA, Tsuyoshi)[JP/JP] 藤田祐二(FUJITA, Yuuji)[JP/JP] 境沢正夫(SAKAIZAWA, Masao)[JP/JP] 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社 材料開発センター内 Mie, (JP)		(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
添付公開書類 国際調査報告書			
(54)Title: PROPYLENE BLOCK COPOLYMER AND PROPYLENE RESIN COMPOSITION			
(54)発明の名称 プロピレンブロック共重合体およびプロピレン系樹脂組成物			
(57) Abstract A propylene block copolymer which comprises the following block (a) and block (b) and has a melt flow rate of 0.1 to 200 g/10 min: block (a): a polymer block which is a propylene homopolymer or a random copolymer of propylene and up to 10 mol % comonomer selected from the group consisting of ethylene and C <sub>4</sub> -20 α-olefins; block (b): a polymer block which is a random copolymer of propylene and 10 to 80 mol % comonomer selected from the group consisting of ethylene and C <sub>4</sub> -20 α-olefins, and which satisfies the following relationship (I): $n_b \leq n + 1.5$ (wherein $n_b$ represents the block average chain length for the comonomer and $n$ represents the total average chain length for the comonomer).			

(57)要約

本発明は、以下に示すブロック (a) およびブロック (b) から構成され、且つメルトフローレートが 0.1 ~ 200 g / 10 分であるプロピレンブロック共重合体およびプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

ブロック (a) : プロピレン単独重合体、またはプロピレンとエチレンおよび C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> の α-オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が 10 モル% 以下である重合体ブロック。

ブロック (b) : プロピレンとエチレンおよび C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> の α-オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が 10 モル% ~ 80 モル% であって、かつ該共重合モノマーについてのブロック平均連鎖長と総平均連鎖長とが以下の式 (I) で表される重合体ブロック

$$n_0 \leq n + 1.5 \quad (I)$$

(n<sub>0</sub> は前記共重合モノマーのブロック平均連鎖長を表し、n は前記共重合モノマーの総平均連鎖長を表す。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## プロピレンブロック共重合体およびプロピレン系樹脂組成物

技術分野

本発明はポリプロピレンとエチレン-プロピレン共重合体とからなるブロック共重合体に関し、特に耐衝撃性の良好なブロック共重合体に関するものである。

さらに本発明は、新規なプロピレン系重合体組成物に関する。詳しくは、本発明は、剛性とそり特性のバランス、熱加工特性、耐候性と低ブリード性のバランス、帯電防止性と低ブリード性とのバランスに優れたプロピレン系重合体組成物および剛性、耐衝撃性（特に低温耐衝撃性）および耐熱性のバランスに優れた、射出成形、押出成形、または中空成形用材料として有用なプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

背景技術

ポリプロピレン等のプロピレン系樹脂材料は、成形性、剛性に優れ、またリサイクル性や耐熱性にも優れていることから、各種成形加工に供され、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン等の他の樹脂と同様に、自動車、家電製品、産業資材等の各種用途に広く利用されている。かかる樹脂材料は通常、射出成形、押出成形、ブロー成形等によって加工され、これらの用途に利用される。

しかしながら、従来のチーグラ-触媒で得られるポリプロピレンは、剛性を向上させるために核剤を添加することがあるが、この場合、製品にそりが出やすくなるという欠点があった。よって、そりの少ない材料を得ようとする、核剤の添加量が制限を受け、剛性と低そり性を同時に満足する材料を得ることができなかった。また、加工時に焼けやMFR上昇などの熱酸化劣化を生じることがあったが、本問題を解決した材料は得られていなかった。さらに、従来のチーグラ-触媒で得られるポリプロピレンは、耐候性を付与するために耐候剤を添加することがあるが、この場合、製品に耐候剤がブリードしてしまい、外観を損なうという欠点があった。一方、ブリードの少ない材料を得ようとする、耐候剤の種類や添加量が制限を受ける。よって、耐候性と低ブリード性とを同時に満足する

樹脂材料を得ることができなかった。

その上、チーグラ触媒で得られるポリプロピレンは、帯電防止性を付与するために帯電防止剤を添加することがあるが、この場合、製品に帯電防止剤がブリードしてしまい、外観を損なうという欠点があった。一方、ブリードの少ない材料を得ようとする、帯電防止剤の種類や添加量が制限を受け、帯電防止性と低ブリード性とを同時に満足する樹脂材料を得ることができていなかった。

また、近年、省資源・省エネルギーの観点から、射出成形品等の成形品の薄肉化や軽量化が求められており、ポリプロピレン成形材料についてもその剛性と耐衝撃性のバランスを向上させることにより、成形品の薄肉化や軽量化を可能にするため、種々の提案がなされている。

例えば、プロピレンとエチレンまたは他のオレフィンとを段階的に重合させて製造したブロック共重合体を用いて薄肉化や軽量化を図ることは、既に公知である。更に、最近では低温耐衝撃性等の物性を改良したポリプロピレンとして、メタロセン化合物と助触媒からなる触媒系の存在下に重合されたプロピレンブロック共重合体が提案されている（特開平4-337308号公報、特開平5-202152号公報、特開平6-206921号公報、特表平8-510491号公報、WO95/27740号公報、WO95/27741号公報等）。また、本出願人も、特定の担体や特定の重合方法を用いた上記触媒系での改良方法を提案した（特開平6-172414号公報、特開平6-287257号公報、特開平8-27237号公報）。

しかしながら、これらの方法で得られたプロピレンブロック共重合体では、剛性と耐衝撃強度（特に低温耐衝撃強度）および／または耐熱性のバランスが必ずしも十分でなく、なお一層の向上が求められている。

本発明は、剛性と耐衝撃性のバランスに優れたブロック共重合体の提供、並びに剛性と低そり性のバランス、加工時の熱酸化劣化、耐候性、帯電防止性と低ブリード性に優れたプロピレン系重合体組成物および剛性、耐衝撃性（特に低温耐衝撃性）および／または耐熱性のバランスに優れた成形品を容易に製造可能なプロピレン系樹脂組成物を提供することを課題とする。



### 発明の開示

本発明者らは、このような事情に鑑み、剛性と耐衝撃強度の改良および、ポリプロピレンのそり特性、加工時の熱酸化劣化、耐候性、帯電防止性と低ブリード性バランスを改良すべく鋭意検討した結果、特定のポリマー構造を有するプロピレンブロック共重合体を用いること、さらに特定の添加剤を配合することによって、剛性および低そり性、熱酸化劣化、耐候性、帯電防止性と低ブリード性に優れたプロピレン系重合体組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。また、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定のポリマー構造を有するプロピレン系重合体と特定の添加剤を用いることにより、剛性と耐衝撃性（特に低温耐衝撃性）と耐熱性のバランスに優れた成形品が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下に示すブロック（a）およびブロック（b）から実質的に構成され、且つポリマーの分子量を表す指標であるメルトフローレートが0.1～200 g/10分であるプロピレンブロック共重合体（以下、単に「プロピレンブロック共重合体」という）を用いること、並びに該重合体100重量部に対し、（イ）芳香族リン酸の金属塩と（ロ）芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩0.001～1重量部、

または（ハ）融点が50℃以上である芳香族リン酸エステル化合物と（ニ）ヒンダードフェノール系化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.001～1重量部、

または（ホ）ヒンダードアミン系化合物、（ヘ）トリアゾール系化合物、（ト）ベンゾフェノン系化合物、および（チ）ベンゾエート系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.001～1重量部

または、（リ）脂肪酸グリセロールエステルと（ヌ）脂肪酸ジエタノールアミド化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.001～1重量部を含有してなることを特徴とする、プロピレン系重合体組成物（以下、組成物Iとする）を提供する。

ブロック（a）：プロピレン単独重合体、またはプロピレンとエチレンおよび

C<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が10モル%以下である重合体ブロック。

ブロック (b) : プロピレンとエチレンおよびC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が10～80モル%であって、かつ該共重合モノマーについてのブロック平均連鎖長と総平均連鎖長とが以下の式 (I) で表される関係にある重合体ブロック。

$$n_b \leq n + 1.5 \quad \cdots (I)$$

(ここで、 $n_b$ は前記共重合モノマーのブロック平均連鎖長を表し、 $n$ は前記共重合モノマーの総平均連鎖長を表す。)

また、本発明は、(1)プロピレンブロック共重合体と(2)無機充填材とを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が20～99重量%、前記無機充填材の含有量が1～80重量%であるプロピレン系樹脂組成物(以下、組成物IIとする)を提供する。

また、本発明は、(1)プロピレンブロック共重合体および(2)無機充填材に加えて、(3)エラストマーを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～98重量%、前記無機充填材の含有量が1～80重量%、前記エラストマーの含有量が1～89重量%である、プロピレン系樹脂組成物(以下、組成物IIIとする)を提供する。

また、本発明は、(1)プロピレンブロック共重合体および(2)無機充填材に加えて、(3)チーグラー系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂(以下、「チーグラー系ポリプロピレン」という)を含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～94重量%、前記無機充填材の含有量が1～80重量%、前記チーグラー系ポリプロピレンの含有量が5～89重量%である、プロピレン系樹脂組成物(以下、組成物IVとする)を提供する。

また、本発明は、(1)プロピレンブロック共重合体および(2)無機充填材に加えて、(3)エラストマーと(4)チーグラー系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂とを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が1

0～93重量%、前記無機充填材の含有量が1～80重量%、前記エラストマーの含有量が1～84重量%、前記チーグラ系ポリプロピレンの含有量が5～88重量%である、プロピレン系樹脂組成物（以下、組成物Vとする）を提供する。

また、本発明は、（1）プロピレンブロック共重合体と（2）エラストマーとを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～99重量%、前記エラストマーの含有量が1～90重量%であるプロピレン系樹脂組成物（以下、組成物VIとする）を提供する。

また、本発明は、（1）プロピレンブロック共重合体および（2）エラストマーに加えて、（3）チーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂を含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～94重量%、前記エラストマーの含有量が1～85重量%、前記チーグラ系ポリプロピレンの含有量が5～89重量%である、プロピレン系樹脂組成物（以下、組成物VIIとする）を提供する。

また、本発明は、（1）プロピレンブロック共重合体と（2）ガラス繊維、および（3）不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が40～98重量%、前記ガラス繊維の含有量が1～50重量%、前記不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含有量が0.1～10重量%である、プロピレン系樹脂組成物（以下、組成物VIIIとする）を提供する。

また、本発明は、（1）プロピレンブロック共重合体、（2）ガラス繊維、および（3）不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンに加えて、（4）エラストマーを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～97重量%、前記ガラス繊維の含有量が1～50重量%、前記不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含有量が0.1～10重量%、前記エラストマーの含有量が1～88重量%であるプロピレン系樹脂組成物（以下、組成物IXとする）を提供する。

また、本発明は、（1）プロピレンブロック共重合体、（2）ガラス繊維、および（3）不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンに加えて、（4）チーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂を含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～93重量%、前記ガラス繊維の含有量が1～50重

量%、前記不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含有量が0.1～10重量%、前記ポリプロピレン系樹脂の含有量が5～88重量%であるプロピレン系樹脂組成物（以下、組成物Xとする）を提供する。

また、本発明は、（1）プロピレンブロック共重合体、（2）ガラス繊維、および（3）不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンに加えて、（4）エラストマーと（5）チーグラー系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂とを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～92重量%、前記ガラス繊維の含有量が1～50重量%、前記不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含有量が0.1～10重量%、前記エラストマーの含有量が1～83重量%、前記チーグラー系ポリプロピレンの含有量が5～87重量%であるプロピレン系樹脂組成物（以下、組成物XIとする）を提供する。

また、本発明は、前記ブロック（a）の重量平均分子量（Mw）が1万～100万、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が6以下、アイソタクティックペンタッド連鎖の分率が95%以上、かつ1,3-不整合結合の割合が0.02～3%であることを特徴とする、上記いずれかのプロピレン系樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、前記プロピレンブロック共重合体のメルトフローレートが4～200 g/10分である、前記プロピレン系樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、射出成形品、中空成形品、および押出成形品からなる群から選ばれる成形品であって、上記組成物II～XIのいずれかのプロピレン系樹脂組成物により構成されていることを特徴とする、プロピレン系樹脂成形品を提供する。

本発明のプロピレン系樹脂組成物II～XIは、プロピレンブロック共重合体に、必要に応じて無機充填材および/またはエラストマー、場合によりチーグラー系触媒を用いて得られるポリプロピレン系樹脂および/または不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを配合したものであり、前記プロピレンブロック共重合体として、その共重合モノマーのブロック平均連鎖長と総平均連鎖長が特定の関係を満足するランダム共重合体を重合体ブロックとして含むものを用いることによって、剛性と耐衝撃性（特に低温耐衝撃性）と耐熱性のバランスに優れた成形材料を得

ることができる。

また、本発明は、前記プロピレンブロック共重合体に代えて、(1)以下に示す要件(a)～(c)を満たすプロピレン系重合体を用いて構成される前記プロピレン系組成物(II～XI)を提供する。

(a)：プロピレンから誘導される構成単位が100～80モル%、エチレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれるモノマーから誘導される構成単位が0～20モル%存在すること。

(b)：メルトフローレートが0.1～200g/10分であること。

(c)：平均溶出温度が75～120℃の範囲にあり、溶出分散度が9以下であること。

また、本発明は、前記プロピレン系重合体が、以下に示す(a)～(e)を満たすことを特徴とする、前記プロピレン系樹脂組成物(II～XI)を提供する。

(a)：プロピレンから誘導される構成単位が100～94モル%、エチレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれるモノマーから誘導される構成単位が0～6モル%存在すること。

(b)：メルトフローレートが0.1～200g/10分であること。

(c)：平均溶出温度が75～120℃の範囲にあり、溶出分散度が9以下であること。

(d)：アイソタクティックペンタッド連鎖の分率が95%以上であること。

(e)：1,3-不整結合の割合が0.06～3%であること。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明のブロック共重合体はある範囲の全体としての分子量を持ちEPR部分に特異的な分子構造を有する事の特徴とする。また本発明のプロピレン系樹脂組成物は、上記の特異的なプロピレンブロック共重合体またはプロピレン系重合体と前記重合体への配合成分とからなる。

#### (1) プロピレンブロック共重合体

本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体は、以下に示すブロック(a)およびブロック(b)から実質的に構成されている。

ここで、本発明の「ブロック（a）およびブロック（b）から実質的に構成されているプロピレンブロック共重合体」には、前記ブロック共重合体の単位重合体鎖上にブロック（a）およびブロック（b）がそれぞれ少なくとも1ブロックずつ存在する場合（すなわち、真の「ブロック共重合体」）の他に、各ブロックを生成する重合工程を継続して実施することによって生じうる両ブロックの物理的混合物である場合も含まれる。また、本発明のプロピレンブロック共重合体は、両ブロック以外の第三ブロックまたは第三成分とのブロック重合物若しくは物理的混合物を排除するものではない。

本発明のプロピレンブロック共重合体の典型的な或いは好ましい例としては、ブロック共重合体の単位重合体鎖上に両ブロックがそれぞれ一つ存在するものであって、一般的には2段重合において先ず前段でブロック（a）を生成させ、継続して後段でブロック（b）を生成させることによって得られるものが挙げられる。

（i）ブロック（a）

ブロック（a）は、プロピレン単独重合体、またはプロピレンとエチレンおよび $C_4 \sim C_{20}$ の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとのランダム共重合体からなる重合体ブロックである。ランダム共重合体における $C_4 \sim C_{20}$ の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、3-メチル-ブテン-1、4-メチルペンテン-1等を挙げることができる。好ましい共重合モノマーとしてはエチレンが挙げられる。

ブロック（a）の全構成単位中の、前記共重合モノマー単位の割合（共重合モノマーの含有量）は、10モル%以下、好ましくは0～5モル%である。ブロック（a）の共重合組成が上記範囲を外れると剛性が不十分となる。

また、ブロック（a）のメルトフローレート（以下、「MFR」と略す）は、好ましくは5～400 g/10分である。なお、本発明におけるMFR値は、JIS-K7210（230℃、2.16 kg荷重）に準じて測定される値である。

前記ブロック（a）は、好ましくは重量平均分子量（Mw）が1万～100万、より好ましくは5万～80万、さらに好ましくは10万～40万である。重量平

均分子量が低すぎると機械的強度が低下する一方、高すぎると熱可塑性成形にあたって熔融粘度が上昇し成形が自由にできなくなる場合がある。重量平均分子量は、GPCによって測定する。

さらに好ましくは、分子量分布の指標である重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が6以下である。分子量分布が広すぎると、本発明にいう特徴的な分散形態が実現しないことがある。

また、ブロック (a) は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル解析により定法に従って決定される立体規則性の指標であるアイソタクティックペンタッド連鎖 (mmmm) の分率 (メソペンタッド分率) が95%以上、好ましくは97%以上であり、かつ1, 3-不整結合の割合が0.02~3%であるのが好ましい。立体規則性が低いと融点が低下し、耐熱性が低下する傾向にある。製造法によっては、平均値である (mmmm) は高い値であっても、少量のアタクティックポリマー成分が存在する場合がある。沸騰ヘプタン可溶分で定義されるアタクティックポリマー成分は5%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。

メソペンタッド分率は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルに基づいて公知の方法により評価される (Randall J.C. ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス, 12, 703 (1974))。また、1, 3-不整結合の定量は、A. ZambelliのMacromolecules (21(3) 617 (1988)) に従ってピークを帰属し、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ の炭素の総和からモル%を算出する。

(ii) ブロック (b)

ブロック (b) は、プロピレンと、エチレンおよび  $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$  の  $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合モノマーとのランダム共重合体からなる重合体ブロックである。ランダム共重合体における  $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$  の  $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1等を挙げることができる。共重合モノマーは、エチレンと前記  $\alpha$ -オレフィンとからなる群から少なくとも1種選ばれる。2種以上の共重合モノマーがランダム共重合体に構成単位として含まれていてもよい。好ましい共重合モノマーとしてはエチレンが挙げられる。

ブロック (b) においては、前記共重合モノマーの含有量が10～80モル%、好ましくは25～75モル%である。すなわち、前記共重合モノマーが、その構成単位として、ブロック (b) の全構成単位に対し10～80モル%、好ましくは25～75モル%含有される。共重合モノマーが2種以上あるときは、全共重合モノマーの含有量が合計で10～80モル%となるようにする。

また、前記共重合モノマーについて、その総平均連鎖長を $n$ 、ブロック (b) の平均連鎖長を $n_b$ とすると、 $n_b$ と $n$ がとが以下の式 (I)、好ましくは (II) で表される関係を満たす必要がある。

$$n_b \leq n + 1.5 \quad \dots (I)$$

$$n_b \leq n + 1.2 \quad \dots (II)$$

ここで、 $n_b$ は前記共重合モノマーのブロック平均連鎖長、すなわちブロック (b) 中において、前記共重合モノマーが2個以上連なった連鎖 (共重合モノマーのブロック) を形成する場合の、該連鎖 (ブロック) に関する平均連鎖長である。 $n$ は前記共重合モノマーの総平均連鎖長、すなわちブロック (b) 中において、前記共重合モノマー1個のみからなる連鎖 (連鎖長=1) も含めた全連鎖に関する平均連鎖長である。

ブロック (b) のMFRは、プロピレンブロック共重合体全体のMFRが所定範囲の値を保てる限り任意であるが、好ましくは0.01～3 g/10分である。

ブロック (b) の平均連鎖長に関する上記式が満足されない場合、耐衝撃性が不十分となり、好ましくない。

ランダム共重合体の共重合組成や上記各種の平均連鎖長等は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて決定される。以下に、典型的なプロピレンブロック共重合体である、ブロック (a) がポリプロピレン単独重合体でブロック (b) がエチレンとプロピレンのランダム共重合体である場合を例にとってその決定法を説明する。

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定については、定量的な信頼性が確保できる範囲でいくつかの手法を利用することができる。例えば、測定すべきサンプルを120℃のオルトジクロロベンゼンに溶解してオルトジクロロベンゼン溶液とし、緩和時間 ( $T_1$ ) の10倍の待ち時間をとってゲーテッドデカップリング法で測定することができる。ブロック (b) の各種平均連鎖長は文献 (G. J. Ray, P. E. Joh



nson and J.R.Knox, Macromolecules 10, 773(1977)、またはT.Usami, Y.Gotoh, H.Umemoto and S.Takayama, J.Appl.Polym.Sci.:Appl.Polym.Symp. 52, 145(1993))に記載されたような種々のメチレン炭素の表記法を用い、各NMRシグナルの積分強度をIで表すと、以下のように決定することができる。なお、下記数式(数6)におけるnは総エチレン平均連鎖長であり、 $n_b$ はブロックエチレン平均連鎖長である。

$$\bullet \text{ [総エチレン強度]} = [I_{\beta\beta} + I_{\beta\delta+} + I_{\gamma\gamma} + I_{\gamma\delta+} + I_{\delta+\delta+} + (I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\delta+}) / 2] / 2$$

$$\bullet n = 2 \text{ [総エチレン強度]} / (I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\delta+})$$

$$\bullet \text{ [ブロックエチレン]} = [I_{\beta\delta+} + I_{\gamma\gamma} + I_{\gamma\delta+} + I_{\delta+\delta+} + I_{\alpha\delta+} / 2] / 2$$

### (iii) プロピレンブロック共重合体

本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体は、前記ブロック(a)とブロック(b)とから実質的に構成され、そのブロック共重合体中におけるブロック(a)とブロック(b)との好ましい割合は、(a):(b)=50~95:50~5(重量比)、より好ましくは(a):(b)=65~95:35~5(重量比)である。

また、前記プロピレンブロック共重合体は、全体のMFRが0.1~200g/10分、好ましくは1~200g/10分、さらに好ましくは4~200g/10分である。MFRが上記範囲未満では流動性が低く成形性が劣り、またブロック(b)の分散性も悪化するため好ましくない。一方、MFRが上記範囲を超えると耐衝撃性が不十分となる。

なお、本発明におけるMFR値は、JIS-K7210(230℃、2.16kg荷重)に準じて測定された値であり、ポリマーの分子量を表す指標となる。また、2段重合によってプロピレンブロック共重合体を得る場合、後段で生成されるブロックのMFR(後段MFR)は、プロピレンブロック共重合体のMFR(ブロック共重合体MFR)と前段で生成されるブロックのMFR(前段MFR)と各段の重合割合(重量比)とから、次の式により求めることができる。

$$\log(\text{ブロック共重合体MFR}) - (\text{前段重合割合}) \times \log(\text{前段MFR})$$

$= (\text{後段重合割合}) \times \log(\text{後段MFR})$

(iv) プロピレンブロック共重合体の製造方法

本発明で用いられる上述したプロピレンブロック共重合体の製造方法は、本発明で規定する物性を有する所定のブロック共重合体を得られる限り特に制限はなく、任意の方法を採用することができる。以下に、本発明のプロピレンブロック共重合体の代表的製造法について示す。

本発明のプロピレンブロック共重合体は、特定の触媒系の存在下に、少なくとも2段階の重合工程（以下、1段目の重合工程を前段重合と、また2段目の重合工程を後段重合ということがある）を実施することにより製造することができる。

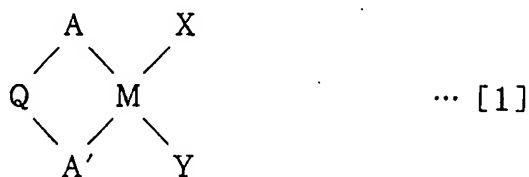
〔触媒〕

本発明で使用する触媒は、次の必須成分（A）および（B）と任意成分（C）を含有することを特徴とするメタロセン系の $\alpha$ -オレフィン重合用触媒である。

（A）下記一般式〔1〕で表される遷移金属化合物。

（B）アルミニウムオキシ化合物、成分（A）と反応して該成分（A）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、ルイス酸、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物、および無機珪酸塩からなる群から選ばれる1種以上の化合物。

（C）有機アルミニウム化合物。



ここで、式〔1〕中、AおよびA'は共役五員環配位子を示し、Qは2つの共役五員環配位子を任意の位置で架橋する結合性基を示し、Mは周期律表4～6族から選ばれる金属原子を示し、XおよびYは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基を示す。なお、AおよびA'は同一化合物内において相互に同一であっても異なってもよい。

成分 (A) :

上記一般式 [1] で表される遷移金属化合物における共役五員環配位子 (A および A') の具体例としては、共役炭素五員環配位子、即ちシクロペンタジエニル基を挙げることができる。シクロペンタジエニル基は水素原子を 4 個有するもの (架橋部の炭素原子を除く全ての炭素原子の結合部位に水素原子を有するもの:  $C_5H_4-$ ) であってもよく、また、その誘導体、すなわち前記水素原子のいくつかが置換基で置換されているものであってもよい。

この置換基の例としては、炭素数 1~20、好ましくは 1~12 の炭化水素基が挙げられる。この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数存在するときにそのうちの 2 個がそれぞれ他端 ( $\omega$ -端) で結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。

後者の例としては、2 個の置換基がそれぞれの  $\omega$ -端で結合して該シクロペンタジエニル基中の隣接した 2 個の炭素原子を共有して縮合六員環を形成しているもの、すなわちインデニル基、テトラヒドロインデニル基またはフルオレニル基が挙げられる。また、2 個の置換基がそれぞれの  $\omega$ -端で結合して該シクロペンタジエニル基中の隣接した 2 個の炭素原子を共有して縮合七員環を形成しているもの、すなわち、アズレニル基、テトラヒドロアズレニル基が挙げられる。

すなわち、A および A' で示される共役五員環配位子の具体例としては、置換または非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、アズレニル基等が挙げられる。

シクロペンタジエニル基等の共役五員環配位子上の置換基としては、前述の炭素数 1~20、好ましくは 1~12 の炭化水素基に加え、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子基、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルコキシ基、例えば  $-Si(R_1)(R_2)(R_3)$  で示される炭素数 1~24 のケイ素含有炭化水素基、 $-P(R_1)(R_2)$  で示される炭素数 1~18 のリン含有炭化水素基、 $-N(R_1)(R_2)$  で示される炭素数 1~18 の窒素含有炭化水素基、または  $-B(R_1)(R_2)$  で示される炭素数 1~18 のホウ素含有炭化水素基、あるいはハロゲン、酸素、窒素、磷、硫黄、硼素、珪素を含有する炭素数 1~20、好ましくは 1~12 の炭化水素基、が挙げられる。

これらの置換基が複数ある場合、それぞれの置換基は同一であっても異なってもよい。また、上述の $R_1 \sim R_3$ は同一でも異なってもよく、水素原子、あるいは $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、アルケニル基、アリール基等を示す。またこれらは連結して環状置換基を形成していても良い。

Qは二つの共役五員配位子間を任意の位置で架橋する結合性基を表す。Qの具体例としては、

(イ) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、フェニルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数1～20のアルキレン基類、

(ロ) シリレン基、ジメチルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基類、

(ハ) ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素あるいはアルミニウムを含む炭化水素基、さらに具体的には、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(C_6H_5)_2Ge$ 、 $(CH_3)P$ 、 $(C_6H_5)P$ 、 $(C_4H_9)N$ 、 $(C_6H_5)N$ 、 $(CH_3)B$ 、 $(C_4H_9)B$ 、 $(C_6H_5)B$ 、 $(C_6H_5)Al$ 、 $(CH_3O)Al$ で示される基、等である。このうち、好ましいものはアルキレン基類、シリレン基類、およびゲルミレン基類である。

Mは、周期律表4～6族から選ばれる金属原子、好ましくは周期律表4族金属原子、具体的にはチタン、ジルコニウムおよびハフニウム等である。特にジルコニウムおよびハフニウムが好ましい。

XおよびYは、各々水素、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～10を含有する窒素含有炭化水素基、ジフェニルホスフィン基等の炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基、またはトリメチルシリル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等の炭素数1～20、好ましくは1～12のケイ素含有炭化水素基である。XとYとは同一でも異なってもよい。これらのうちハロゲン原子、炭素数1～8の炭化水素基、および炭素数1～12の窒素含有炭化水素基が好ましい。

本発明によるオレフィン重合用触媒において、成分(A)として一般式[1]

で表される化合物のうち、好ましいものは以下の置換基を有するものである。

・A、A' = シクロペンタジエニル、n-ブチル-シクロペンタジエニル、インデニル、2-メチル-インデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチル-テトラヒドロインデニル、2-メチルベンゾインデニル、2, 4-ジメチルアズレニル、2-メチル-4-フェニルアズレニル、2-メチル-4-ナフチルアズレニル、2-エチル-4-ナフチルアズレニル、2-エチル-4-フェニルアズレニル、2-メチル-4-(4-クロロフェニル)アズレニル。

・Q = エチレン、ジメチルシリレン、イソプロピリデン。

・M = 4族遷移金属。

・X、Y = 塩素、メチル、フェニル、ベンジル、ジエチルアミノ。

特に好ましいのは、A、A' = 2, 4-ジメチルアズレニル、2-メチル-4-フェニルアズレニル、2-メチル-4-ナフチルアズレニル、2-エチル-4-ナフチルアズレニル、2-エチル-4-フェニルアズレニル、2-イソプロピル-4-ナフチルアズレニル、2-メチル-4-(4-クロロフェニル)アズレニルを有するものである。

遷移金属化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。Q = アルキレン基のものとしては例えば

- (1) メチレンビス(2-メチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド、
- (2) エチレンビス(2-メチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド、
- (3) エチレンビス(2-メチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムハイドライドモノクロリド、
- (4) エチレンビス(2-メチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル) メチルジルコニウムモノクロリド、
- (5) エチレンビス(2-メチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムモノメトキシドモノクロリド、
- (6) エチレンビス(2-メチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル) ジルコ

ニウムジエトキシド、

(7)エチレンビス(2-メチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジメチル、

(8)エチレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(9)エチレンビス(2-メチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(10)エチレンビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(11)エチレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(12)エチレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

(13)エチレン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

(14)エチレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

(15)エチレン-1, 2-ビス(4-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

(16)エチレン-1, 2-ビス[4-(2, 7-ジメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、

(17)エチレンビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(18)エチレンビス[1, 1'-(4-ヒドロアズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(19)エチレンビス[1, 1'-(2-エチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(20)エチレンビス[1, 1'-(2-メチル、4-(4-クロロフェニル)、4-ヒドロアズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(21)エチレンビス(9-ビシクロ[8. 3. 0]トリデカ-2-メチルペンタエニル)ジルコニウムジクロリド

(22)エチレン(1-インデニル)[1-(4-ヒドロアズレニル)]ジルコニウムジクロリド

(23)イソプロピリデンビス(2-メチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド、

(24)イソプロピリデン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

(25)イソプロピリデン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

また、Q=シリレン基のものとしては、例えば

(1)ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(2)ジメチルシリレンビス(2-メチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(3)ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(4)ジメチルシリレンビス(2-メチル、4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(5)ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルアズレニル)ジルコニウムジクロリド、

(6)ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, フェニル、4, 5, 6, 7, 8-ペンタヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド、

(7)ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

(8)ジメチルシリレンビス(2-エチル、4-フェニル、4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド、

(9)ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 4-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-4-シライндеニル)ジルコニウムジクロリド、

(10)ジメチルシリレンビス[4-(2-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、

(11)ジメチルシリレンビス[4-(2-tert-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、

- (12) ジメチルシリレンビス〔4-(1-フェニル-3-メチルインデニル)〕ジ  
ルコニウムジクロリド、
- (13) ジメチルシリレンビス〔4-(2-フェニル-3-メチルインデニル)〕ジ  
ルコニウムジクロリド、
- (14) フェニルメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル、4-ヒドロアズ  
レニル) ジルコニウムジクロリド、
- (15) フェニルメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル、4、5、6、7  
-8ペンタヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド、
- (16) フェニルメチルシリレン(2、4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',  
5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
- (17) ジフェニルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル、4-ヒドロアズレニ  
ル) ジルコニウムジクロリド、
- (18) テトラメチルジシリレンビス(2-メチル-4-フェニル、4-ヒドロアズ  
レニル) ジルコニウムジクロリド、
- (19) ジメチルシリレンビス〔1, 1'-(2-イソプロピル、4-フェニル、4  
-ヒドロアズレニル)〕ジルコニウムジクロリド
- (20) ジメチルシリレンビス〔1, 1'-(2-エチル、4-ナフチル、4-ヒド  
ロアズレニル)〕ジルコニウムジクロリド
- (21) ジメチルシリレンビス〔1, 1'-(2-メチル-4-(4-クロロフェニ  
ル)、4-ヒドロアズレニル)〕ジルコニウムジクロリド
- (22) ジメチルシリレンビス(9-ビシクロ[8. 3. 0]トリデカ-2-メチル  
ペンタエニル) ジルコニウムジクロリド
- (23) (メチル)(フェニル)シリレンビス{1, 1'-(2-メチル-4-ヒド  
ロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

Q=ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素あるいはアルミニウムを含む炭化水素  
基のものとしては、例えば

- (1) ジメチルゲルマニウムビス(2-メチル-4-フェニル、4-ヒドロアズレ  
ニル) ジルコニウムジクロリド、
- (2) メチルアルミニウムビス(2-メチル-4-フェニル、4-ヒドロアズレニ



ル) ジルコニウムジクロリド、

(3) フェニルアルミニウムビス (2-メチル-4-フェニルアズレニル) ジルコニウムジクロリド、

(4) フェニルホスフィノビス (2-メチル-4-フェニル、4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド、

(5) エチルボラノビス (2-メチル-4-フェニルアズレニル) ジルコニウムジクロリド、

(6) フェニルアミノビス (2-メチル-4-フェニル、4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

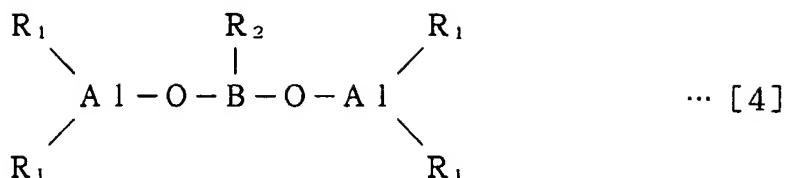
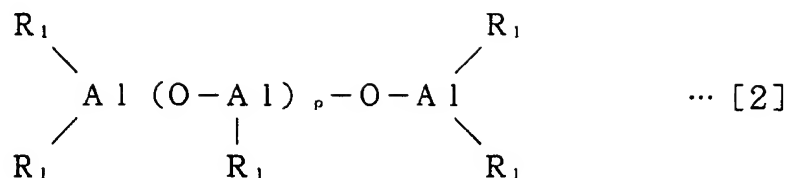
また、前述の化合物の塩素を臭素、ヨウ素、ヒドリド、メチル、フェニル等に置きかえたものも使用可能である。さらに、本発明では、成分(A)として上記に例示したジルコニウム化合物の中心金属をチタン、ハフニウム、ニオブ、モリブデンまたはタングステン等に換えた化合物も用いることができる。

これらのうちで好ましいものは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物およびチタン化合物である。さらに好ましいのは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物である。これら成分(A)は2種以上組み合わせて用いてもよい。また、重合の第1段階終了時や第2段階の重合開始前に、新たに成分(A)を追加してもよい。

成分(B) :

本発明で用いられる触媒の成分(B)としては、アルミニウムオキシ化合物、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、ルイス酸、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物、および無機珪酸塩からなる群より選ばれる1種以上の物質を用いる。なお、ルイス酸のある種のものは、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物として把握することもできる。従って、上記のルイス酸およびイオン性化合物の両者に属する化合物は、何れか一方に属するものと解することとする。

アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には次の一般式[2]、[3]または[4]で表される化合物が挙げられる。



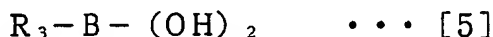
上記各一般式中、 $R_1$ は、水素原子または炭化水素残基、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6の炭化水素残基を示す。また、複数の $R_1$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、 $p$ は0～40、好ましくは2～30の整数を示す。

一般式[2]および[3]で表される化合物は、アルモキサンとも呼ばれる化合物であって、一種類のトリアルキルアルミニウムまたは二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる。具体的には、(a)一種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、(b)二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。これらの中では、メチルアルモキサンおよびメチルイソブチルアルモキサンが好ましい。

上記のアルモキサンは、複数種併用することも可能である。そして、上記のアルモキサンは、公知の様々な条件下に調製することができる。

一般式[4]で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウムまたは

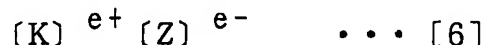
二種類以上のトリアルキルアルミニウムと次の一般式〔5〕で表されるアルキルボロン酸との10:1~1:1（モル比）の反応により得ることができる。なお、一般式〔5〕中、 $R_3$ は、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の炭化水素残基またはハロゲン化炭化水素基を示す。



一般式〔4〕で表される化合物としては、具体的には以下のような反応生成物を例示することができる。

- (a) トリメチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1の反応物
- (b) トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1反応物
- (c) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の1:1:1反応物
- (d) トリメチルアルミニウムとエチルボロン酸の2:1反応物
- (e) トリエチルアルミニウムとブチルボロン酸の2:1反応物

また、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物としては、一般式〔6〕で表される化合物が挙げられる。



一般式〔6〕中、Kはカチオン成分であって、例えばカルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。

上記のカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリス（ジメチルフェニル）ホスホニウム、トリス（メチルフェニル）ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ピリリウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

上記の一般式〔6〕中、Zは、アニオン成分であり、成分(A)が変換されたカチオン種に対して対アニオンとなる成分(一般には非配位の成分)である。Zとしては、例えば有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられ、具体的には次の化合物が挙げられる。

- (a) テトラフェニルホウ素、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ホウ素、テトラキス{3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル}ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等、
- (b) テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム等
- (c) テトラフェニルガリウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム等
- (d) テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リン等
- (e) テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素など
- (f) テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモン等
- (g) デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等

また、ルイス酸、特に成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、固体酸などが例示され、その具体的例としては次の化合物が挙げられる。

- (a) トリフェニルホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等の有機ホウ素化合物

(b) 塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物

(c) アルミナ、シリカーアルミナ等の固体酸

珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものを言う。

珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物は、六方最密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 $CdI_2$ 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。このような結晶構造を有するイオン交換性層状化合物の具体例としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ 等の多価金属の結晶性酸性塩があげられる。

また、無機珪酸塩としては、粘土、粘土鉱物、ゼオライト、珪藻土等が挙げられる。これらは、合成品を用いてもよいし、天然に産出する鉱物を用いてもよい。

粘土、粘土鉱物の具体例としては、アロフェン等のアロフェン族、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ソーコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、バーミキュライト等のバーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母鉱物、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシングル石、パイロフィライト、リョクデイ石群等が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。

人工合成物としては、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライト等が挙げられる。

これら具体例のうち好ましくは、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ソーコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、バーミキュライト等のバーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトが挙げられ、特に好ましくはモンモリロナイト、ソーコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、バーミキュライト等のバーミキュライト鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトが挙げられる。これらは、特に処理を行うことなくそのまま使用してもよいし、ボールミル、篩い分け等の処理を行った後に使用してもよい。また、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

上記のイオン交換性層状化合物および無機珪酸塩は、塩類処理および／または酸処理により、固体の酸強度を変えることができる。また、塩類処理においては、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成することにより、表面積や層間距離を変えることができる。すなわち、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることができる。

上記の前処理を行っていない化合物においては、含有される交換可能な金属陽イオンを次に示す塩類および／または酸より解離した陽イオンとイオン交換することが好ましい。

上記のイオン交換に使用する塩類は、1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子または原子団よりより誘導される陰イオンとから成る化合物であり、更に好ま

しくは、2～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Cl、Br、I、F、 $\text{PO}_4$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{CO}_3$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{OOCCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 、 $\text{OCl}_2$ 、 $\text{O}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{O}(\text{SO}_4)$ 、OH、 $\text{O}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}_3$ 、 $\text{OOCH}$ および $\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$ から成る群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物である。また、これら塩類は2種以上を同時に使用してもよい。

上記のイオン交換に使用する酸は、好ましくは、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸から選択され、これらは、2種以上を同時に使用してもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる方法としては、塩類処理を行った後に酸処理を行う方法、酸処理を行った後に塩類処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法、塩類処理を行った後に塩類処理と酸処理を同時に行う方法などがある。なお、酸処理は、イオン交換や表面の不純物を取り除く効果の他、結晶構造のAl、Fe、Mg、Li等の陽イオンの一部を溶出させる効果がある。

塩類および酸による処理条件は特に制限されない。しかしながら、通常、塩類および酸濃度は0.1～30重量%、処理温度は室温から使用溶媒の沸点の範囲の温度、処理時間は5分から24時間の条件を選択し、被処理化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は一般的には水溶液で使用する。

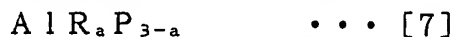
上記の塩類処理および／または酸処理を行う場合、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒などで形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理などの他の化学処理を併用してもよい。このようにして得られる成分(B)としては、水銀圧入法で測定した半径20 $\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が0.1cc/g以上、特に0.3～5cc/gであることが好ましい。粘土、粘土鉱物は、通常、吸着水および層間水を含む。ここで、吸着水とは、イオン交換性層状化合物または無機珪酸塩の表面あるいは結晶破面に吸着された水であり、層間水とは、結晶の層間に存在する水である。

本発明において、粘土、粘土鉱物は、上記のような吸着水および層間水を除去してから使用することが好ましい。脱水方法は、特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水などの方

法が使用される。加熱温度は、吸着水および層間水が残存しないような温度範囲とされ、通常100℃以上、好ましくは150℃以上とされるが、構造破壊を生じるような高温条件は好ましくない。加熱時間は、0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、脱水乾燥した後の成分(B)の重量減少は、温度200℃、圧力1 mmHgの条件下で2時間吸引した場合の値として3重量%以下であることが好ましい。本発明においては、重量減少が3重量%以下に調整された成分(B)を使用する場合、必須成分(A)および後述する任意成分(C)と接触する際にも、同様の重量減少が示されるような状態で取り扱うことが好ましい。

成分(C)：

次に、本発明で用いられる触媒の任意成分(C)である有機アルミニウム化合物について説明する。本発明においては、一般式[7]で表される有機アルミニウム化合物が好適に使用される。



一般式[7]中、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Pは、水素、ハロゲン、アルコキシ基またはシロキシ基を示し、aは0より大きく3以下の数を示す。一般式[7]で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノメトキシド等のハロゲンまたはアルコキシ含有アルキルアルミニウムが挙げられる。これらの中では、トリアルキルアルミニウムが好ましい。また、成分(C)として、メチルアルミノキサン等のアルミノキサン類なども使用できる。(尚、成分(B)がアルモキサンの場合は成分(C)の例示としてアルモキサンは除く。)

触媒の調製：

オレフィン重合用触媒は、必須成分(A)と(B)および任意成分(C)とを接触させることにより調製される。接触方法は、特に限定されないが、次のような方法を例示することができる。なお、この接触は、触媒調製時だけでなく、オレフィンによる予備重合時またはオレフィンの重合時に行ってもよい。



- (1) 成分(A)と成分(B)を接触させる。
- (2) 成分(A)と成分(B)を接触させた後に成分(C)を添加する。
- (3) 成分(A)と成分(C)を接触させた後に成分(B)を添加する。
- (4) 成分(B)と成分(C)を接触させた後に成分(A)を添加する。
- (5) 成分(A)、(B)、(C)を同時に接触させる。

上記の各成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させるか、または、接触させてもよい。

また、上記の各成分の接触は、窒素などの不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触は、 $-20^{\circ}\text{C}$ から溶媒の沸点の間の温度で行い、特に室温から溶媒の沸点の間での温度で行うのが好ましい。

成分(A)および(B)の使用量は任意である。例えば、溶媒重合の場合、成分(A)の使用量は、遷移金属原子として、通常 $10^{-7}\sim 10^2\text{mmol/L}$ 、好ましくは $10^{-4}\sim 1\text{mmol/L}$ の範囲とされる。アルミニウムオキシ化合物の場合、Al/遷移金属のモル比は、通常 $10\sim 10^5$ 、好ましくは $100\sim 2\times 10^4$ 、更に好ましくは $100\sim 10^4$ の範囲とされる。成分(B)としてイオン性化合物またはルイス酸を使用した場合、遷移金属に対するこれらのモル比は、通常 $0.1\sim 1000$ 、好ましくは $0.5\sim 100$ 、更に好ましくは $1\sim 50$ の範囲とされる。

また、成分(B)として、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物、無機珪酸塩を使用した場合、成分(B)1g当たり、成分(A)は、通常 $10^{-4}\sim 10\text{mmol}$ 、好ましくは $10^{-3}\sim 5\text{mmol}$ であり、成分(C)は、通常 $0.01\sim 10^4\text{mmol}$ 、好ましくは $0.1\sim 100\text{mmol}$ である。また、成分(A)中の遷移金属と成分(C)中のアルミニウムの原子比は、通常 $1:0.01\sim 10^6$ 、好ましくは $1:0.1\sim 10^5$ である。このようにして調製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また、洗浄した後に使用してもよい。また、必要に応じて新たに成分(C)を組み合わせ使用してもよい。すなわち、成分(A)および/または(B)と成分(C)とを使用して触媒調製を行った場合は、

この触媒調製とは別途に更に成分(C)を反応系に添加してもよい。この際、使用される成分(C)の量は、成分(A)中の遷移金属に対する成分(C)中のアルミニウムの原子比で1:0~10<sup>4</sup>となるように選ばれる。

また、さらに任意成分として微粒子担体を共存させてもよい。微粒子担体は、無機または有機の化合物からなり、通常5 $\mu$ m~5mm、好ましくは10 $\mu$ m~2mmの粒径を有する微粒子状の担体である。

上記の無機担体としては、例えば、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO等の酸化物、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO等の複合酸化物などが挙げられる。

上記の有機担体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~14の $\alpha$ -オレフィンの(共)重合体、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素の(共)重合体などからなる多孔質ポリマーの微粒子担体が挙げられる。これらの比表面積は、通常20~1000m<sup>2</sup>/g、好ましくは50~700m<sup>2</sup>/gであり、細孔容積は、通常0.1cm<sup>3</sup>/g以上、好ましくは0.3cm<sup>3</sup>/g、更に好ましくは0.8cm<sup>3</sup>/g以上である。

本発明で用いるオレフィン重合用触媒は、また、微粒子担体以外の任意成分として、例えばH<sub>2</sub>O、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、ジメチルメトキシアルミニウム、垂リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物を含むことができる。

オレフィン重合用触媒において、成分(B)のアルミニウムオキシ化合物、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、ルイス酸、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物、無機珪酸塩からなる群より選ばれる一種以上の物質は、それぞれ単独使用される他、これらの3成分を適宜組み合わせて使用することができる。また、成分(C)の低級アルキルアルミニウム、ハロゲン含有アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムヒドリド、アルコキシ含有アルキルアルミニウム、アリーロキシ含有アルキルアルミニウ

ムの1種または2種以上は、任意成分ではあるが、アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物またはルイス酸と併用してオレフィン重合用触媒中に含有させるのが好ましい。

また、成分(A)、(B)および成分(C)を予め接触させる際、重合させるモノマーを存在させて $\alpha$ -オレフィンの一部を重合する、いわゆる予備重合を行うこともできる。すなわち、重合の前に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンの予備重合を行い、必要に応じて洗浄した予備重合生成物を触媒として使用することもできる。この予備重合は、不活性溶媒中で穏和な条件で行うことが好ましく、固体触媒1g当たり、通常0.01~1000g、好ましくは0.1~100gの重合体が生成するように行うのが好ましい。

#### [プロピレンブロック共重合体の重合]

プロピレンブロック共重合体の重合は、通常は2段階で行われ、好ましくは第1段階で前記ブロック(a)を生成し、次いで第2段階でブロック(b)を生成する。すなわち、第1段階では、成分(A)と成分(B)、もしくは成分(A)、成分(B)および成分(C)の存在下に、プロピレンの単独重合またはプロピレンとエチレンおよび炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとの共重合で、プロピレンの結晶性単独重合体もしくはプロピレン含量が90モル%以上のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造する。

通常、第1段階で得られる重合体の量が全重合体生成量の50~95重量%となるように重合温度および重合時間が選ばれる。重合温度は通常-20~150℃、好ましくは0~100℃の範囲から選ばれる。分子量調節剤としては水素が好ましい。

次に、第2段階では、第1段階で生成した重合体の存在下にプロピレンとエチレンおよび炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとの共重合を行わせる。プロピレンと共重合モノマーとの重合比(モル比)は、通常5/95~90/10の割合となるように重合させる。通常、第2段階で得る重合体の量が、全重合体生成量の5~50重量%となるように重合温度お

よび重合時間が選ばれる。重合温度は通常1～100℃、好ましくは20～90℃の範囲から選ばれる。分子量調節剤としては水素が好ましい。

これらの重合反応はプロパン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン等の不活性炭化水素や液化 $\alpha$ -オレフィン等の溶剤の存在下あるいは不在下に行われる。好ましくは液化 $\alpha$ -オレフィン中か溶剤不在下で行われる。

これら第1段階および第2段階の重合の後、引き続き第3段階以降、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合、エチレンの単独重合もしくはエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合を行ってもよい。

本発明における「ブロック共重合体」は、上述したように、必ずしも理想的な姿のもの、すなわち前段重合で生成したブロック（ブロック（a））と後段重合で生成したブロック（ブロック（b））とが一つの分子鎖上に存在するもののみを意味するものではなく、慣用されているところに従って各工程で生成したポリマーの物理的混合物およびこれらと上記の理想的なブロック共重合体との間の化学的結合物や物理的混合物といった各種の形態のポリマーを包含するものである。

## （2）組成物 I

本発明のプロピレン系重合体組成物は、上述したプロピレンブロック共重合体に、（イ）芳香族リン酸の金属塩と（ロ）芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩、または（ハ）融点が50℃以上である芳香族リン酸エステル化合物と（ニ）ヒンダードフェノール系化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物または、（ホ）ヒンダードアミン系化合物、（ヘ）トリアゾール系化合物、（ト）ベンゾフェノン系化合物、および（チ）ベンゾエート系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物または（リ）脂肪酸グリセロールエステルと（ヌ）脂肪酸ジエタノールアミド化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が配合されている。これらの金属塩、化合物はいずれか1種のみを単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

本発明の、芳香族リン酸の金属塩、芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩としては、

(イ) 芳香族リン酸の金属塩

たとえば、芳香族リン酸の金属塩としては2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)リン酸ナトリウム、  
リン酸ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ナトリウム、

(ロ) 芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩

たとえば、芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩としてはヒドロキシージ  
(*t*-ブチル安息香酸) アルミニウム、ロジンの金属塩、安息香酸ナトリウム、  
安息香酸リチウム、  
が挙げられる。ここで、ロジンの金属塩とは、ロジン類と金属化合物との反応により製造された反応混合物である。

このうち、ロジンの金属塩について説明すると、用いられるロジン類としては、生松ヤニを水蒸気蒸留してテレピン油を除いたガムロジン、トール油ロジン、松の根株や松材を溶剤で抽出するか時にはアルカリ液で抽出、酸性にして得たウッドロジン等の天然ロジン、もしくはこれらを変性した不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン不飽和カルボン酸変性ロジン等の各種変性ロジン、またはこれらを精製した精製ロジンを挙げるができる。

上記ロジン類は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸等から選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

具体的には、一般にアビエチン酸30~40重量%、ネオアビエチン酸10~20重量%、ジヒドロアビエチン酸14重量%、テトラヒドロアビエチン酸14重量%、*d*-ピマル酸8重量%、イソ-*d*-ピマル酸8重量%、デヒドロアビエチン酸5重量%、レボピマル酸0.1重量%からなる樹脂酸成分80~97重量%と不均化物とその他少量とから構成されるものである。

上記ロジン類は不飽和結合が存在し、熱安定性が不十分なため、これを防止する目的で、水素により還元した飽和型ロジン(水素化ロジン)とすることもできる。

上記ロジン類と金属塩を形成する金属としては、1～3価の金属イオンであり、具体的にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム等の金属を挙げることができる。中でも好適な金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の1価の金属イオン、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛等の2価の金属イオン、アルミニウム等の3価の金属イオンを挙げることができる。これらの中でもリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムを用いることが好ましい。

上記ロジン類と金属とから形成される金属塩としては、上記ナトリウム、カリウム、マグネシウム等の1～3価の金属元素を有し、かつ前記ロジン類と造塩する化合物であり、具体的には、1～3価の金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物等を挙げることができる。

これらロジン類の金属塩の中でもナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩から選ばれる少なくとも一種のロジン類の金属塩を用いることが好ましく、更に水素化ロジンの金属塩、不均化ロジンの金属塩、脱水素化ロジンの金属塩から選ばれる少なくとも一種のロジン類の金属塩を用いることが好ましい。

上記ロジン類と1～3価の金属とは、通常、40～150℃程度、好ましくは50～120℃の温度で溶媒中で混合することにより反応が進行して、ロジン類の金属塩を含む反応混合物が得られる。上記ロジン類と1～3価の金属との反応率は、50%以下のものが配合量見合いで効果が高く、好ましい。

上記ロジン類の金属塩としては、例えばロジンのマグネシウム塩が、荒川化学工業社製「パインクリスタル・KM1500」として市販されている。

本発明で用いられる融点50℃以上である芳香族リン酸エステル化合物とヒンダードフェノール系化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物はいずれか1種のみを単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

#### (ハ) 芳香族リン酸エステル化合物

本発明で用いられる融点50℃以上である芳香族リン酸エステル化合物の具体例としては、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、

テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト等を挙げることができる。

このうち、特にトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、またはテトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトが好ましい。なお、融点が50℃未満のものは化合物中に水分を保持され易くなり加水分解等を起こすため好ましくない。

#### (ニ) ヒンダードフェノール系化合物

上記ヒンダードフェノール系化合物の具体例としては、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス〔2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸等を挙げることができる。

このうち、特に好ましいものは、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、または3, 9-ビス〔2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンである。

本発明で用いられる(ホ)ヒンダードアミン系化合物、(ヘ)トリアゾール系化合物、(ト)ベンゾフェノン系化合物、および(チ)ベンゾエート系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。これらの化合物はいずれか1種のみを単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

## (ホ) ヒンダードアミン系化合物

本発明で用いられるヒンダードアミン系化合物の具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、琥珀酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、N, N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン[{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、ポリ[(6-モルホリノ-5-トリアジン-2, 4-ジイル){(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等を挙げることができる。

このうち、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、N, N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、またはポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]が特に好ましい。

## (ヘ) トリアゾール系化合物

本発明で用いられるトリアゾール系化合物の具体例としては、2-(2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)



－6－（2H－ベンゾトリアゾール－2－イル）フェノール]、2－（2’－ヒドロキシ－3’，5’－ジ－t－ブチルフェニル）－5－クロロベンゾトリアゾール等が挙げられる。

（ト）ベンゾフェノン系化合物

本発明で用いられるベンゾフェノン系化合物の具体例としては、2－ヒドロキシ－4－n－オクトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

（チ）ベンゾエート系化合物

本発明で用いられるベンゾエート系化合物の具体例としては、2，4－ジ－t－ブチルフェニル－3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

本発明の（リ）脂肪酸グリセロールエステルと（ヌ）脂肪酸ジエタノールアミド化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物はいずれか1種のみを単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

（リ）脂肪酸グリセロールエステル

本発明で用いられる脂肪酸グリセロールエステルの具体例としては、グリセリルモノステアレート、グリセリルモノラウレート等のグリセロールと炭素数12～18の高級脂肪酸とのエステルが挙げられる。

（ヌ）脂肪酸ジエタノールアミド化合物

本発明で用いられる脂肪酸ジエタノールアミド化合物の具体例としては、ラウリン酸ジエタノールアミド等が挙げられる。

本発明のプロピレン系重合体組成物は、前記プロピレンブロック共重合体100重量部に対し、（イ）芳香族リン酸の金属塩と（ロ）芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.001～1重量部、好ましくは0.01～0.8重量部、または、（ハ）融点が50℃以上である芳香族リン酸エステル化合物と（ニ）ヒンダードフェノール系化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.001～1重量部、好ましくは0.01～0.8重量部、または（ホ）ヒンダードアミン系化合物、（ヘ）トリアゾール系化合物、（ト）ベンゾフェノン系化合物、および（チ）ベンゾエート系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.001～1重

量部、好ましくは0.01～0.8重量部、または、(リ) 脂肪酸グリセロールエステルと(ヌ) 脂肪酸ジエタノールアミド化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.001～1重量部好ましくは0.01～0.8重量部を含有してなる組成物である。

### (3) その他の付加的成分(任意成分)

本発明のプロピレン系重合体組成物には、上述した必須成分に加えて、他の付加的成分を本発明の効果を著しく損なわない範囲で配合することができる。この任意成分としては、請求項5記載の組成物の場合、請求項6～8記載の化合物および後述するその他の添加剤、助剤が挙げられる。

請求項6記載の組成物の場合、請求項5、7、8記載の金属塩、化合物および後述するその他の添加剤、助剤が挙げられる。

請求項7記載の組成物の場合、請求項5、6、8記載の金属塩、化合物および後述するその他の添加剤、助剤が挙げられる。

請求項8記載の組成物の場合、請求項5～7記載の金属塩、化合物および後述するその他の添加剤、助剤が挙げられる。

### (その他の添加剤、助剤)

先に述べたその他の添加剤、助剤としてはのポリオレフィン用に使用されている硫黄系酸化防止剤、中和剤、滑剤、金属不活性剤、着色剤、分散剤、過酸化物、充填剤、蛍光増白剤、有機または無機系の抗菌剤、および本発明に使用するもの以外の樹脂、例えばエチレン-プロピレン系ゴム、エチレン-ブテン系ゴム、エチレン-ヘキセン系ゴム、エチレン-オクテン系ゴム等を挙げることができる。

硫黄系酸化防止剤の例としては、ジーステアリル-チオ-ジ-プロピオネート、ジ-ミリスチル-チオ-ジ-プロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス- (3-ラウリル-チオ-プロピオネート) 等が挙げられる。

中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸カルシウム、ベヘン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、乳酸カルシウム、ハイドロタルサイト、リチウムアルミニウム複合酸化物塩化合物(商品名ミズカラック、水沢化学社製)等が挙げられる。

滑剤としては、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、エチレンビスステアロイド等の高級脂肪酸アミド、シリコンオイル、高級脂肪酸エステル等が挙げられる。

#### (4) 組成物Ⅱ

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物Ⅱは、上述したプロピレンブロック共重合体に、無機充填材が配合されたものである。

無機充填材の具体例としては、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、バロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填材、マイカなどのフレーク状充填材、塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、ガラス繊維、PMF (Processed Mineral Fiber)、ゾノトライト、チタン酸カリ、エレスタダイトなどの繊維状充填材、ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填材などを用いることができる。

本発明では、これらのうちでもタルクが好ましく用いられ、特に平均粒径0.1~40  $\mu\text{m}$ のタルク微粉末が好ましく用いられる。

なお、タルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。また本発明で用いられる無機充填材特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理の例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れた樹脂組成物を得ることができる。

上記のような無機充填材は、1種のみを単独で使用しても、また2種以上を併用してもよい。また本発明では、このような無機充填材とともに、ハイスチレン類、リグニンなどの有機充填材を併用することもできる。

本発明の組成物Ⅱは、上述したプロピレンブロック共重合体を20～99重量%好ましくは50～90重量%含有し、無機充填材を1～80重量%好ましくは5～50重量%含有する。このような本発明の組成物Ⅱは剛性、耐衝撃性および耐熱性に優れている。

#### (5) 組成物Ⅲ

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物Ⅲは、上述したプロピレンブロック共重合体に、無機充填材およびエラストマーが配合されたものである。使用できる無機充填材の具体例は、組成物Ⅱに用いられるものと同様である。

用いられるエラストマーとしては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴム、スチレン含有熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

##### [エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴム]

エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴム中の $\alpha$ -オレフィン単位の含有量は、15～70重量%、好ましくは20～55重量%である。 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量が上記範囲よりも少なすぎると衝撃強度が劣り、一方、多すぎると剛性が低下するばかりでなく、このエラストマーの形状をペレット状に保持しにくくなって樹脂組成物の製造に際しての生産ハンドリングが著しく低下するため、各々不適である。

$\alpha$ -オレフィンとしては、好ましくは炭素数3～20のものが挙げられ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等を挙げることができる。なかでも、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンが好ましい。

また、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴムのMFR (230℃、2.16kg荷重)は、0.01～100g/10分のもものが好ましく、とりわけ0.1～100g/10分のもものが好ましい。さらに、密度は0.85～0.90g/cm<sup>3</sup>のもものが好ましく、とりわけ0.86～0.89g/cm<sup>3</sup>のもものが好ましい。

MFRが0.01g/10分未満のものは、樹脂組成物を形成する際の混練時に十分な分散を得ることができず、衝撃強度の低下を引き起こす。一方、MFR

が100 g/10分を超えるものは、共重合ゴム自身の靱性が足らず、やはり衝撃強度が低下する。また、密度が0.90 g/cm<sup>3</sup>を超えるものは衝撃強度が劣るようになり、0.85 g/cm<sup>3</sup>未満のものはそれ自体のペレット化が困難となる。

また、これらは後述するバナジウム化合物系や、WO-91/04257号公報等に表示されるようなメタロセン系の触媒を用いて製造されたものが好ましい。

ここで、 $\alpha$ -オレフィンの含有量は赤外スペクトル分析法や<sup>13</sup>C-NMR法等の常法に従って測定される値である。

MFRはJIS-K7210、密度はJIS-K7112に各々準拠して測定される値である。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴムは、その重合法として、例えば気相流動床法、溶液法、スラリー法や高圧重合法などを挙げることができ、また少量の例えばジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのジエン成分が共重合されていてもよい。

重合触媒としては、ハロゲン化チタンのようなチタン化合物、バナジウム化合物、アルキルアルミニウム-マグネシウム錯体、アルキルアルコキシアルミニウム-マグネシウム錯体のような有機アルミニウム-マグネシウム錯体や、アルキルアルミニウム或いはアルキルアルミニウムクロリドなどの有機金属化合物との組合せによるいわゆるチーグラ-型触媒、もしくはWO-91/04257号公報等に表示されるようなメタロセン系触媒が挙げられる。なお、メタロセン系触媒と称せられる触媒は、アルモキサンを含まなくてもよいが、好ましくはメタロセン化合物とアルモキサンとを組み合わせた触媒、いわゆるカミンスキー系触媒のことである。

#### [スチレン含有熱可塑性エラストマー]

本発明で用いるスチレン含有熱可塑性エラストマーは、ポリスチレン部を5～60重量%、好ましくは10～30重量%含有するものである。ポリスチレンの含有量が上記範囲外のものであると、耐衝撃性が不十分となる。

また、そのMFR(230℃、2.16 kg荷重)は、0.01～100 g/10分、好ましくは0.1～50 g/10分の範囲のものが用いられる。MFR

が上記範囲外の場合は、やはり耐衝撃性が不十分となる。

かかるスチレン含有熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロック共重合体（SEBS）を挙げることができる。

スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロック共重合体は、ポリスチレンブロック単位とポリエチレン／ブチレンゴムブロック単位とからなる熱可塑性エラストマーである。このようなSEBSでは、ハードセグメントであるポリスチレンブロック単位が物理架橋（ドメイン）を形成してゴムブロック単位の橋かけ点として存在しており、このポリスチレンブロック単位間に存在するゴムブロック単位はソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

本発明で用いられるSEBSは、ポリスチレン単位を10～40モル%の量で含有していることが望ましい。なおスチレンから導かれる単位の含有量は、赤外スペクトル分析法、 $^{13}\text{C}$ -NMR法などの常法によって測定される値である。

このSEBSは、具体的にはたとえば特公昭60-57463号公報などに記載されている公知の方法によって得られる。このようなSEBSとしては、より具体的には、クレイトン（Kraton）G1650、G1652、G1657（シェル化学（株）製、商品名）、タフテック（旭化成（株）製、商品名）などが挙げられる。

本発明で用いられるSEBSは、一般的にスチレン・ブタジエン系ブロック共重合体であるSBS（スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体）の水添物として知られている。本発明では、SEBSとともにSBSおよび他のスチレン・共役ジエン系共重合体あるいはこれらの完全または不完全水素化物を用いてもよい。

このようなスチレン・共役系共重合体としては、具体的には、SBR（スチレン・ブタジエンランダム共重合体）、SBS、PS-ポリイソブチレンブロック共重合体、SIS（スチレン・イソブチレン・スチレンブロック共重合体）およびSIS水添物（SEPS）などが挙げられる。

より具体的には、クレイトン（Kraton：シェル化学（株）製）、キャリブレックスTR（シェル化学（株）製）、ソルブレン（フィリップスペトロリファム社製）、ユーロブレンSOLT（アニッチ社製）、タフブレン（旭化成（株）製）、

ソルブレンーT（日本エラストマー社製）、JSRTR（日本合成ゴム社製）、電化STR（電気化学社製）、クインタック（日本ゼオン社製）、クレイトンG（シェル化学（株）製）、タフテック（旭化成（株）製）（以上、商品名）などが挙げられる。

本発明では、エラストマー成分として、上述したエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴムおよびスチレン含有熱可塑性エラストマーを、各々単独で用いてもよく、またこれらを適宜組み合わせ用いてもよい。

本発明の組成物Ⅲは、プロピレンブロック共重合体を10～98重量%好ましくは49～94重量%含有し、無機充填材を1～80重量%好ましくは5～50重量%含有し、上記エラストマーを1～89重量%好ましくは1～40重量%含有する。このような本発明の組成物Ⅲは剛性、低温耐衝撃性および耐熱性に優れている。

また、本発明の組成物Ⅲには、上述した必須成分に加えて、必要に応じてさらに任意成分としてポリエチレン樹脂を配合することもできる。ポリエチレン樹脂としては、チーグラー、クロム、メタロセン触媒等を用いてスラリー、気相、溶液、高圧イオン、高圧ラジカル重合法等によって重合されたものが挙げられる。

このポリエチレン樹脂は、エチレン単独重合体であってもエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であってもよいが、このうち、MFR（190℃、2.16kg荷重）が0.1～200g/10分、密度が0.90～0.97g/cm<sup>3</sup>のものが好ましい。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の場合、含有する $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等を挙げることができる。また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体中の $\alpha$ -オレフィン単位の含有量は0～15モル%である。

かかるポリエチレンの具体例としては、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等が挙げられる。

本発明の組成物Ⅲにおけるポリエチレン樹脂の含有量は、1～88重量%が好ましく、とりわけ1～40重量%が好ましい。本発明においては、かかるポリエチレン樹脂を配合することにより、剛性、耐衝撃性および耐熱性に加え、塗装時

の塗膜との接着強度が向上するので好ましい。

#### (6) 組成物IV

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物IVは、上述したプロピレンブロック共重合体に、無機充填材、およびチーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂（以下、チーグラ系ポリプロピレンと略す）が配合されたものである。使用できる無機充填材の具体例は、組成物IIに用いられるものと同様である。

チーグラ系ポリプロピレンについて説明すると、チーグラ系触媒の具体的な調製方法としては、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、さらに各種電子供与体および電子受容体で処理して得られた三塩化チタン組成物と有機アルミニウム化合物を組み合わせる方法、およびハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンと各種電子供与体とを接触させる担持型触媒の調製方法等を例示することができる。

このようにして得られるチーグラ系触媒の存在下、スラリー重合、気相重合あるいは液相塊状重合等の製造プロセスを適用してプロピレン単独、もしくはプロピレンとエチレンをブロック共重合、もしくはプロピレンとエチレンをランダム共重合することによって、本発明のチーグラ系ポリプロピレンを得ることができる。

このうち、プロピレン-エチレンブロック共重合体を製造するに際しては、最初にプロピレンの単独重合を行い、次にプロピレンとエチレンとのランダム共重合によってブロック共重合体を形成したものが品質上から好ましい。

また、このプロピレン-エチレンブロック共重合体は本発明の効果を損なわない範囲で他の不飽和化合物例えば1-ブテン等の $\alpha$ -オレフィン：酢酸ビニルの如きビニルエステル等を含有する三元以上の共重合体であってもこれらの混合物であってもよい。

このチーグラ系ポリプロピレンのMFR（230℃、2.16kg荷重）は、0.01～200g/10分のものが好ましく、とりわけ0.1～200g/10分のものが好ましい。

本発明の組成物IVは、プロピレンブロック共重合体を10～94重量%好まし



くは40～85重量%含有し、無機充填材を1～80重量%好ましくは5～50重量%含有し、上記チーグラ系ポリプロピレンを5～89重量%好ましくは10～50重量%含有する。このような本発明の組成物IVは剛性、低温耐衝撃性および耐熱性に優れ、かつ流動性が良好で成形加工性が改良されている。

#### (7) 組成物V

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物Vは、上述したプロピレンブロック共重合体に、無機充填材、エラストマーおよびチーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂が配合されたものである。使用できる無機充填材の具体例は、前述した組成物IIにおいて用いられるものと同様である。また、使用できるエラストマーの具体例は、前述した組成物IIIにおいて用いられるものと同様である。また、チーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂の具体例は、前述した組成物IVにおいて用いられるチーグラ系ポリプロピレンと同様である。

本発明の組成物Vは、プロピレンブロック共重合体を10～93重量%好ましくは39～84重量%含有し、無機充填材を1～80重量%好ましくは5～50重量%含有し、エラストマーを1～84重量%好ましくは1～40重量%含有し、チーグラ系ポリプロピレンを5～88重量%好ましくは10～50重量%含有する。このような本発明の組成物Vは剛性、低温耐衝撃性および耐熱性に優れ、かつ流動性が良好で成形加工性が改良されている。

また、本発明の組成物Vには、上述した必須成分に加えて、必要に応じてさらに任意成分としてポリエチレン樹脂を配合することもできる。ポリエチレン樹脂の具体例は、前述した組成物IIIにおいて任意成分として用いられるポリエチレン樹脂と同様である。

本発明の組成物Vにおけるポリエチレン樹脂の含有量は、1～83重量%が好ましく、とりわけ1～40重量%が好ましい。本発明においては、かかるポリエチレン樹脂を配合することにより、剛性、耐衝撃性および耐熱性に加え、塗装時の塗膜との接着強度が向上するので好ましい。

#### (8) 組成物VI

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物VIは、上述したプロピレンブ

ロック共重合体に、エラストマーが配合されたものである。使用できるエラストマーの具体例は、前述した組成物Ⅲにおいて用いられるものと同様である。

本発明の組成物Ⅵは、プロピレンブロック共重合体を10～99重量%好ましくは60～99重量%含有し、上記エラストマーを1～90重量%好ましくは1～40重量%含有する。このような本発明の組成物Ⅵは剛性、低温耐衝撃性および耐熱性に優れている。

また、本発明の組成物Ⅵには、上述した必須成分に加えて、必要に応じてさらに任意成分としてポリエチレン樹脂を配合することもできる。ポリエチレン樹脂の具体例は、前述した組成物Ⅲにおいて任意成分として用いられるポリエチレン樹脂と同様である。

本発明の組成物Ⅵにおけるポリエチレン樹脂の含有量は、1～89重量%が好ましく、とりわけ1～40重量%が好ましい。本発明においては、かかるポリエチレン樹脂を配合することにより、剛性、耐衝撃性および耐熱性に加え、塗装時の塗膜との接着強度が向上するので好ましい。

#### (9) 組成物Ⅶ

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物Ⅶは、上述したプロピレンブロック共重合体に、エラストマー、およびチーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂が配合されたものである。使用できるエラストマーの具体例は、前述した組成物Ⅲにおいて用いられるものと同様である。また、チーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂の具体例は、前述した組成物Ⅳにおいて用いられるチーグラ系ポリプロピレンと同様である。

本発明の組成物Ⅶは、プロピレンブロック共重合体を10～94重量%好ましくは49～89重量%含有し、エラストマーを1～85重量%好ましくは1～40重量%含有し、上記チーグラ系ポリプロピレンを5～89重量%好ましくは10～50重量%含有する。このような本発明の組成物Ⅶは剛性、低温耐衝撃性および耐熱性に優れ、かつ流動性が良好で成形加工性が改良されている。

また、本発明の組成物Ⅶには、上述した必須成分に加えて、必要に応じてさらに任意成分としてポリエチレン樹脂を配合することもできる。ポリエチレン樹脂の具体例は、前述した組成物Ⅲにおいて任意成分として用いられるポリエチレン

樹脂と同様である。

本発明の組成物Ⅶにおけるポリエチレン樹脂の含有量は、1～84重量%が好ましく、とりわけ1～40重量%が好ましい。本発明においては、かかるポリエチレン樹脂を配合することにより、剛性、耐衝撃性および耐熱性に加え、塗装時の塗膜との接着強度が向上するので好ましい。

#### (10) 組成物Ⅷ

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物Ⅷは、上述したプロピレンブロック共重合体に、ガラス繊維および不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンが配合されたものである。

ガラス繊維としては、その平均繊維径が2～30  $\mu\text{m}$ 、好ましくは6～20  $\mu\text{m}$ のものが使用できる。また、集束剤としてシラン系化合物およびオレフィン系成分が含まれると、マトリックスである上記プロピレンブロック共重合体との接着性が高まり、機械強度、耐熱性および衝撃特性の向上につながるので好ましい。

シラン系化合物としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

オレフィン系成分としては、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン、またはポリオレフィン低分子成分である。不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンに用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられ、このうち無水マレイン酸が最も好ましい。ポリオレフィンは、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン系ブロック共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ペンテン共重合体などが挙げられる。

本発明で用いられる不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンとは、ポリプロピレンと不飽和カルボン酸とをグラフト反応させてポリプロピレンを変性させたものである。

不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などが挙げられ、さらにこれらの酸無水物も適する。これらのうちで無水マレイン酸を用いることが最も好ましい。これらの不飽和カルボン酸による酸変性率としては、好ましくは0.1～10重量%であり、0.2～5重量%が特に好ましい。

不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを得るために用いられるポリプロピレンとしては、プロピレン単独重合体の他、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を挙げることもできる。具体的には、ポリプロピレンの単独重合体、ランダム共重合体、またはブロック共重合体等が挙げられる。また、該ポリプロピレンの分子量は、好ましくは3000～100万である。

上記ポリプロピレンと不飽和カルボン酸とのグラフト反応を起こさせるために、通常、有機過酸化物が用いられる。有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどが挙げられる。

本発明で用いられる不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンとして特に好ましいものは、ホモポリプロピレンに無水マレイン酸をグラフト反応させて変性したものである。

本発明の組成物Ⅷは、上述したプロピレンブロック共重合体を40～98重量%好ましくは59～98重量%含有し、ガラス繊維を1～50重量%好ましくは1～40重量%含有し、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを0.1～10重量%好ましくは0.3～5重量%含有する。このような本発明の組成物Ⅷは剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れている。

組成物Ⅷにおいては、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、上述したガラス繊維以外の無機充填材を、任意成分として適宜配合することができる。使用できる無機充填材の具体例は、前述した組成物Ⅱにおいて用いられるものの

うちガラス繊維を除いたものと同様である。

本発明では、これらのうちでもタルクが好ましく用いられる。使用できるタルクの具体例は前述した組成物Ⅱにおいて用いられるものと同様である。

上記のような無機充填材は、1種のみを単独で使用しても、また2種以上を併用してもよい。さらに本発明では、このような無機充填材とともに、ハイスチレン類、リグニンなどの有機充填材を併用することもできる。

#### (11) 組成物Ⅸ

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物Ⅸは、上述したプロピレンブロック共重合体に、ガラス繊維および不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンに加えて、エラストマーが配合されたものである。使用できるガラス繊維および不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの具体例は、前述した組成物Ⅷに用いられるものと同様である。また使用できるエラストマーの具体例は、前述した組成物Ⅲに用いられるものと同様である。

本発明の組成物Ⅸは、プロピレンブロック共重合体を10～97重量%好ましくは58～97重量%含有し、ガラス繊維を1～50重量%好ましくは1～40重量%含有し、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを0.1～10重量%好ましくは0.3～5重量%含有し、上記エラストマーを1～88重量%好ましくは1～40重量%含有する。このような本発明の組成物Ⅸは剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れている。

また、本発明の組成物Ⅸには、上述した必須成分に加えて、必要に応じてさらに任意成分としてポリエチレン樹脂を配合することもできる。ポリエチレン樹脂の具体例は、前述した組成物Ⅲにおいて任意成分として用いられるポリエチレン樹脂と同様である。

本発明の組成物Ⅸにおけるポリエチレン樹脂の含有量は、1～84重量%が好ましく、とりわけ1～40重量%が好ましい。本発明においては、かかるポリエチレン樹脂を配合することにより、剛性、耐衝撃性および耐熱性に加え、塗装時の塗膜との接着強度が向上するので好ましい。

#### (12) 組成物Ⅹ

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物Ⅹは、上述したプロピレンブ

ロック共重合体に、ガラス繊維、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン、およびチーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂が配合されたものである。使用できるガラス繊維および不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの具体例は、組成物Ⅷにおいて用いられるものと同じである。また、チーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂の具体例は、前述した組成物Ⅳにおいて用いられるチーグラ系ポリプロピレンと同様である。

本発明の組成物Xは、プロピレンブロック共重合体を10～93重量%好ましくは48～88重量%含有し、ガラス繊維を1～50重量%好ましくは1～40重量%含有し、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを0.1～10重量%好ましくは0.3～5重量%含有し、上記チーグラ系ポリプロピレンを5～88重量%好ましくは10～50重量%含有する。このような本発明の組成物Xは剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れ、かつ流動性が良好で成形加工性が改良されている。

#### (13) 組成物XI

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XIは、上述したプロピレンブロック共重合体に、ガラス繊維、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン、エラストマーおよびチーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂が配合されたものである。使用できるガラス繊維と不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの具体例は、前述した組成物Ⅷにおいて用いられるものと同様である。また、使用できるエラストマーの具体例は、前述した組成物Ⅲにおいて用いられるものと同様である。また、チーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂の具体例は、前述した組成物Ⅳにおいて用いられるチーグラ系ポリプロピレンと同様である。

本発明の組成物XIは、プロピレンブロック共重合体を10～92重量%好ましくは47～87重量%含有し、ガラス繊維を1～50重量%好ましくは1～40重量%含有し、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを0.1～10重量%好ましくは0.3～5重量%含有し、エラストマーを1～83重量%好ましくは1～40重量%含有し、チーグラ系ポリプロピレンを5～87重量%好ましくは10～50重量%含有する。このような本発明の組成物XIは剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れ、かつ流動性が良好で成形加工性が改良されている。

また、本発明の組成物XIには、上述した必須成分に加えて、必要に応じてさらに任意成分としてポリエチレン樹脂を配合することもできる。ポリエチレン樹脂の具体例は、前述した組成物IIIにおいて任意成分として用いられるポリエチレン樹脂と同様である。

本発明の組成物XIにおけるポリエチレン樹脂の含有量は、1～82重量%が好ましく、とりわけ1～40重量%が好ましい。本発明においては、かかるポリエチレン樹脂を配合することにより、剛性の低下を抑えてより耐衝撃性の向上を図ることができる。

#### (14) その他の配合成分

本発明のプロピレン系樹脂組成物（上述した組成物II～XI）には、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、或いはさらに性能の向上をはかるために、上記必須成分のほかに、以下に示す任意の添加剤や配合材を配合することができる。

具体的には、着色するための顔料、フェノール系、イオウ系、リン系などの酸化防止剤、帯電防止剤、ヒンダードアミン等光安定剤、紫外線吸収剤、有機アルミ・タルク等の各種核剤、分散剤、中和剤、発泡剤、銅害防止剤、滑剤、難燃剤、上記ブロック共重合体以外の各種樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン等の各種ゴム成分等の配合材を挙げることができる。

このうち、例えば各種核剤、各種ゴムの配合は、剛性や衝撃強度等の物性バランスや寸法安定性の向上に効果的であり、また例えばヒンダードアミン系安定剤の配合は、耐候・耐久性の向上に有効である。

#### (15) プロピレン系重合体

本発明のプロピレン系重合体は、以下に示す構成単位に関する要件(a)、メルトフローレートに関する要件(b)、および平均溶出温度と溶出分散度に関する要件(c)を満たすものである。好ましくは、これらの要件(a)～(c)に加え、さらにアイソタクティックペンタッド連鎖に分率に関する要件(d)および1, 3-不整結合の割合に関する要件(e)を満たすものである。

##### (a) 構成単位

本発明で用いられるプロピレン系重合体は、その全構成単位中に、プロピレン

から誘導される構成単位（以下、「プロピレン単位」という）が100～80モル%、エチレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれるコモノマーから誘導される構成単位（以下、「コモノマー単位」という）が0～20モル%存在するものである。好ましくは、プロピレン単位が100～94モル%、コモノマー単位が0～6モル%存在するものである。コモノマーの構造単位が上記範囲を超過する場合には、剛性が大きく低下してしまい、実用性が損なわれてしまう。

このようなプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体またはプロピレン系共重合体を挙げることができる。プロピレン系共重合体としては、プロピレン系ランダム共重合体およびプロピレン系ブロック共重合体のいずれを用いてもよい。

ここで用いられるコモノマーとしては、好ましくはエチレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる。炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1等を挙げることができる。

なお、これらプロピレン系重合体中のプロピレン単位およびコモノマー単位は、 $^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴法）を用いて測定される値である。具体的には、日本電子社製FT-NMRの270MHzの装置により測定される値である。

#### (b) メルトフローレート (MFR)

本発明のプロピレン系重合体は、そのメルトフローレート [JIS-K7210 (230℃、2.16kg荷重) に準拠して測定された値。以下、「MFR」と略す] が、0.1～200g/10分、好ましくは1～200g/10分、特に好ましくは4～200g/10分である。MFRが上記範囲より高いと製品の衝撃強度が不足する傾向にあり、MFRが上記範囲未満では成形時に流動不良となる場合がある。

#### (c) 平均溶出温度 ( $T_{50}$ ) および溶出分散度 ( $\sigma$ )

本発明のプロピレン系重合体は、温度上昇溶離分別 (TREF: Temperature Rising Elution Fraction) によって得られる溶出曲線の平均溶出温度 ( $T_{50}$ ) が75～120℃、好ましくは75～110℃、特に好ましくは75～100℃



の範囲にあり、かつ溶出分散度 ( $\sigma$ ) が9以下、好ましくは8以下、特に好ましくは7.7以下のものである。

ここで、温度上昇溶離分別 (TREF) の測定は、一定高温でポリマーを完全に溶解させた後に冷却し、不活性担体表面に薄いポリマー層を生成させ、次いで温度を連続または段階的に昇温して、溶出した成分 (溶出重合体) を回収し、その濃度を連続的に検出して、その溶出成分の量と溶出温度とを求める方法である。その溶出量と溶出温度によって描かれるグラフが溶出曲線であり、これによりポリマーの組成分布を測定することができる。温度上昇溶離分別 (TREF) の測定方法および装置等の詳細については、Journal of Applied Polymer Science、第26巻、第4217~4231頁 (1981年) に記載されている。

平均溶出温度 ( $T_{50}$ ) は、溶出重合体の積算重量が50%となるときの温度を示すものである。平均溶出温度 ( $T_{50}$ ) が上記範囲未満であると分子量が低すぎるか融点が低すぎるために、剛性不足の原因となる。また、上記範囲を超過すると分子量が高すぎるか融点が高すぎて、成形が困難になる。

溶出分散度 ( $\sigma$ ) は下記数式 (1) で表される値、すなわち、溶出重合体の積算重量が15.9%となるときの温度 ( $T_{15.9}$ ) と溶出重合体が84.1%となるときの温度 ( $T_{84.1}$ ) との温度差を示すものである。

$$\sigma = T_{84.1} - T_{15.9} \cdots (1)$$

溶出分散度 ( $\sigma$ ) が上記範囲を超過すると、結晶性を阻害する立体規則性の低い成分やモノマー組成の大きく異なる部分が増加し、剛性が低下するので好ましくない。

#### (d) アイソタクティックペンタッド連鎖の分率

本発明のプロピレン系重合体は、上述した要件 (a) ~ (c) を満たすことが必要であるが、好ましくは、さらに以下に述べるアイソタクティックペンタッド連鎖の分率に関する要件 (d) を満たすものである。

すなわち、本発明のプロピレン系重合体は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル解析により定法に従って決定される立体規則性の指標であるアイソタクティックペンタッド連鎖 (mmmm) の分率 (メソペンタッド分率) が95%以上、好ましくは97%以上であることが望ましい。立体規則性が低いと融点が低下し、耐熱性が低

下する傾向にある。製造法によっては、平均値である (mmmm) は高い値であっても、少量のアタクティックポリマー成分が存在する場合がある。沸騰ヘプタン可溶分で定義されるアタクティックポリマー成分は5%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。

(e) 1, 3-不整結合の割合

本発明のプロピレン系重合体は、上述した要件 (a) ~ (c) を満たすことが必要であり、さらに上記要件 (d) を満たすことが好ましいが、より好ましくは、以下に述べる 1, 3-不整結合の割合に関する要件 (e) を満たすものである。

すなわち、本発明のプロピレン系重合体は、1, 3-不整結合の割合が0.06~3%であるのが好ましい。

(16) プロピレン系重合体の製造方法

本発明で用いられるプロピレン系重合体の製造方法は、本発明で規定する物性を有する所定の重合体を得られる限り特に制限はなく、任意の方法を採用することができる。本発明のプロピレン系重合体は、前記(1)-(iv)記載の触媒系の存在下に重合工程を実施することによって製造することができる。

(17) 組成物XII

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XIIは、上述した組成物IIで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(18) 組成物XIII

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XIIIは、上述した組成物IIIで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(19) 組成物XIV

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XIVは、上述した組成物IVで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(20) 組成物XV

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XVは、上述した組成物Vで

使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(21) 組成物XVI

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XVIは、上述した組成物VIで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(22) 組成物XVII

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XVIIは、上述した組成物VIIで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(23) 組成物XVIII

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XVIIIは、上述した組成物VIIIで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(24) 組成物XIX

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XIXは、上述した組成物IXで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(25) 組成物XX

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XXは、上述した組成物Xで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(26) 組成物XXI

本発明のプロピレン系樹脂組成物における組成物XXIは、上述した組成物XIで使用されるプロピレンブロック共重合体に代えて、前記(15)記載のプロピレン系重合体用いて製造されたポリプロピレン系樹脂組成物である。

(27) 樹脂組成物の製造

本発明のプロピレン系樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法で上記配合成分をプロピレンブロック共重合体またはプロピレン重合体へ配合

し、混合および溶融混練することにより製造することができる。

混合および溶融混練は、通常、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、Vブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー、パンバリーミキサー、ニーダーブレンダー、ロールミキサー、ブラベンダープラストグラフ、一軸または二軸の混練押出機等にて実施することができる、これらの中でも一軸または二軸の混練押出機により混合或いは溶融混練を行うことが好ましい。

この混練・造粒の際には、上記各成分の配合物を同時に混練してもよく、また性能向上をはかるべく各成分を分割して混練する、すなわち例えば先ずプロピレンブロック共重合体の一部または全部と無機充填材とを混練し、その後に残りの成分を混練・造粒するといった方法を採用することもできる。

#### (16) プロピレン系樹脂成形品

このようにして得られる本発明のプロピレン系樹脂組成物は、公知の各種方法により成形することができる。例えば射出成形（ガス射出成形も含む）、射出圧縮成形（プレスインジェクション）、押出成形、中空成形、カレンダー成形、インフレーション成形、一軸延伸フィルム成形、二軸延伸フィルム成形等にて成形することによって各種成形品を得ることができる。このうち、射出成形、射出圧縮成形がより好ましい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、剛性、耐衝撃性、耐熱性において高度な物性バランスを有しているため、各種工業部品分野、特に薄肉化、高機能化、大型化された各種成形品、例えばバンパー、インストルメントパネル、ガーニッシュなどの自動車部品やテレビケースなどの家電機器部品などの各種工業部品用成形材料として、実用に十分な性能を有している。

#### 実施例

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

なお、実施例における各種の物性測定は下記の要領で実施した。

(1) MFR（単位：g/10分）はJIS-K7210（230℃、2.16kg荷重）（ポリエチレン樹脂の場合は190℃、2.16kg荷重）に従って測定した。

(2) 総平均連鎖長とブロック平均連鎖長は上述したゲーテッドデカップリング法に従って、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルによって決定した。

(3) 立体規則性度（メソペンタッド分率：mmmm、単位％）は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルに基づいて公知の方法により評価した（Randall J.C. ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス, 12, 703 1974）。

(4) ブロック共重合体中のゴム状成分の含有量は、2 gの試料を沸騰キシレン300 g中に20分間浸漬して溶解させた後、室温まで冷却して、それによって析出した固相をガラスフィルターで濾過乾燥して求めた固相重量から逆算して求めた値である。

(5) ゴム状成分中のエチレン比率は、赤外スペクトル分析法により測定された値である。

(6) 重量平均分子量 $M_w$ および数平均分子量 $M_n$ は、GPCにより測定した。

(7) 1, 3-不整結合の定量は、A. ZambelliのMacromolecules (21(3) 617 1988)に従ってピークを帰属し、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ の炭素の総和からモル％を算出した。

(8) 曲げ弾性率（単位：MPa）は、JIS-K7203に準拠して23℃下で測定した。

(9) アイゾット (IZOD) 衝撃強度（単位：kJ/m<sup>2</sup>）は、JIS-K7110に準拠して23℃と-30℃下で測定した。

(10) 荷重たわみ温度（単位：℃）は、JIS-K7207に準拠して、4.6 kgf/cm<sup>2</sup>と18.5 kgf/cm<sup>2</sup>の条件で測定した。

(11) そりは以下の方法で評価した。

成形後のそり評価用成形品（箱状成形品）を、48時間恒温室（23℃、湿度50％）に置いた。次いでその箱状成形品を、平らな台盤上に、箱開口面が下を向くように置き、箱開口面の1短辺を台盤に押さえつけ、押さえしていない側の箱開口面上の短辺と台盤との距離の最大値を測定し、成形品のそり寸法（単位：mm）とした。

(12) MFR変化率（MFR（3）/MFR（1））

得られたペレット状の重合体組成物について、さらに該ペレットを製造したと

きと同じ押出機を用い且つヒーター温度を260℃にして空気雰囲気下、熔融混練を2度行い、各々のMFRを求めた。230℃で最初に造粒したペレットをP(1)とし、230℃で1度および260℃で2度、全部で3回押出機を通したペレットをP(3)として、P(3)とP(1)のMFRの比をMFR変化率(MFR(3)/MFR(1))とした。

(13) 焼け

耐熱ガラス製のガラス瓶(内容積35ml)にペレットを15g入れ、260℃に加熱したプレスの上に載せた。プレスのヒーターを上下接近させ、プレスの周囲をアルミホイルで覆ってプレスの熱が逃げないようにした。次いで、1時間加熱した後、取り出して上から見たときのガラス瓶中の樹脂の焼け具合を目視で判定した。

○：樹脂がほとんど焼けていない。

△：樹脂がやや焼けている。

×：樹脂がかなり焼けている。

(14) 耐候性の測定は、キセノンウェザーメータ(Xe-WOM)を用い、次のようにして行った。

射出成形によって得られた120mm×80mm×2mmの試験用シートを、ブラックパネル温度63℃、雨有り(スプレー照射12分/60分サイクル)の条件下にシートを曝した。この曝したシートの表面外観を顕微鏡60倍下で観察し、クラック発生までの時間(単位: Hr)を測定した。

(15) ブリード性の評価は、次のようにして行った。

耐候性試験に用いたものと同じ試験用シート(耐候性試験を行っていないもの)を80℃に調節したギヤーオープン中に20日間入れておき、取り出してから外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

○：ブリードが全く観察されない。

○-：ブリードがわずかに観察されるが問題にならない。

△：ブリードが容易に観察される。

×：ブリードがかなり観察され、実用上使えない。

(16) 帯電防止性(AS性: 1日後)の測定は、次のようにして行った。

射出成形によって100mm×100mm×1mmの試験用シートを成形した後、湿度50%、温度23℃の部屋に1日間放置した。その後、該シートをオネストメーターにセットし、以下の条件で帯電防止性を測定した。すなわち、以下の条件にて2分間電圧を印加し、印加電圧を切った後、回転板を回転させたまま帯電電圧の減衰曲線を3分間記録した。印加停止後3分後の帯電電圧の、初期帯電電圧に対する減少割合を減衰率とした。また、電圧印加停止後から初期帯電電圧の1/2の帯電電圧になるまでの時間を半減期（単位：秒）とした。

[条件]

印加電圧：10kV

回転板回転速度：1550rpm

放電部および受電部下端より試験用シート上面までの間隔：20mm

電圧印加時間：2分

(17) 平均溶出温度 ( $T_{50}$ ) および溶出分散度 ( $\sigma$ )

平均溶出温度 ( $T_{50}$ : 単位℃) および溶出分散度 ( $\sigma$ ) は、温度上昇溶離分別 (TREF) によって得られる溶出曲線から求めた。ここで、TREFによる溶出曲線のピーク測定は、一度高温にてポリマーを完全に溶解させた後に冷却し、不活性担体表面に薄いポリマー層を生成させ、次いで、温度を連続または段階的に昇温して、溶出した成分を回収し、その濃度を連続的に検出して、その溶出量と溶出温度を測定することにより求めた。

該溶出曲線の測定は、以下に示す測定条件で行われた。

- 溶媒：o-ジクロロベンゼン
- 測定濃度：4mg/ml
- 注入量：0.5ml
- カラム：4.6mm $\phi$ ×150mm
- 冷却速度：100℃×120分

#### 製造例1：PP-1の製造

##### (1) 触媒成分の調製

(i) 成分(A) (ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル) } ハフニウムジクロリド) の合成：

以下の反応は全て不活性ガス雰囲気下で行い、また反応溶媒はあらかじめ乾燥したものを使用した。

(a) ラセミ・メソ混合物の合成

2-メチルアズレン3.22 gをヘキサン30 mlに溶かし、フェニルリチウムのシクロヘキサノージエチルエーテル溶液21 ml (1.0当量)を0℃で少しずつ加えた。この溶液を室温で1.5時間攪拌した後、-78℃に冷却しテトラヒドロフラン30 mlを加えた。この溶液に1-メチルイミダゾール45  $\mu$ molとジメチルジクロロシラン1.37 mlを加え、室温まで戻して1時間攪拌した。その後、塩化アンモニウム水溶液を加え、分液した後、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去し、ビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-1, 4-ジヒドロアズレニル)} ジメチルシランの粗精製物5.84 gを得た。

このようにして得たビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-1, 4-ジヒドロアズレニル)} ジメチルシランの粗精製物をジエチルエーテル30 mlに溶かし、-78℃でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液14.2 ml (1.6 mol/L)を滴下し、徐々に室温まで戻して12時間攪拌した。減圧下に溶媒留去した後、トルエン・ジエチルエーテル(40:1)80 mlを加え、-60℃で四塩化ハフニウム3.3 gを加え、徐々に室温まで戻し4時間攪拌した。得られた溶液を減圧下に濃縮し、得られた固体をトルエンで洗浄後、ジクロロメタンで抽出し、ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)} ハフニウムジクロリドのラセミ・メソ混合物1.74 gを得た。

(b) ラセミ体の精製

上記の反応を繰り返して得られたラセミ・メソ混合物1.74 gをジクロロメタン30 mlに溶解し、100W高圧水銀ランプを有するパイレックスガラス製容器に導入した。この溶液を攪拌しながら常圧下40分間光照射してラセミ体の比率を高めた後、ジクロロメタンを減圧下に留去した。得られた黄色固体にトルエン10 mlを加えて攪拌した後に濾過した。濾別した固形分をトルエン8 mlとヘキサン4 mlで洗浄し、ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-



4-フェニル-4-ヒドロアズレニル) } ハフニウムジクロリドのラセミ体 9.17 mg を得た。

(ii)成分 (B) の製造 :

500 ml 丸底フラスコに脱塩水 135 ml と硫酸マグネシウム 16 g を採取し、攪拌下に溶解させた。この溶液にモンモリロナイト (クニピア F、クニミネ工業 (株) 製) 22.2 g を添加し、昇温して 80 °C で 1 時間処理した。次いで脱塩水 300 ml を加えた後、濾過して固形成分を回収した。

このものに、脱塩水 46 ml と硫酸 23.4 g および硫酸マグネシウム 29.2 g を加えた後、昇温して還流下に 2 時間処理した。処理後脱塩水 200 ml を加えて濾過した。さらに脱塩水 400 ml を加えて濾過し、この操作を 2 回繰り返した。次いで 100 °C で乾燥して化学処理モンモリロナイトを得た。

100 ml 丸底フラスコに上述した化学処理モンモリロナイト 1.05 g を採取し、減圧下 200 °C で 2 時間乾燥させた。これに、精製窒素下でトリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.5 mmol/ml) を 3.5 ml 添加して室温で 1 時間反応させた後、トルエン 30 ml で 2 回洗浄した後トルエンスラリーとして成分 (B) を得た。

(iii)触媒の調製

上記トルエンスラリー全量に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.5 mmol/ml) : 0.6 ml と、(i) で合成したジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル) } ハフニウムジクロリドラセミ体のトルエン溶液 (1.5 μmol/ml) : 19.1 ml とを加えて、室温で 10 分間接触させた。

(2) プロピレン予備重合

2 L の誘導攪拌式オートクレープに、精製窒素下、トルエン 40 ml と、予備重合触媒として前項 (iii) で得られた接触物全量とを導入した。攪拌下にプロピレンを導入し、室温において全重合圧力 = 0.6 MPa で 3 分間予備重合を行った。次いで未反応のプロピレンをパージし、精製窒素で加圧置換した後、予備重合触媒を取り出した。このものは、成分 (B) 1 g あたり 2.98 g の重合体を含有していた。

### (3) プロピレンの重合

精製窒素で置換された、いかり型攪拌翼を内蔵する2 Lの誘導攪拌式オートクレーブにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ( $0.5 \text{ mmol/ml}$ ) を  $0.6 \text{ ml}$  添加し、水素ガスを  $13.1 \text{ KPa}$  装入した後、液化プロピレン  $700 \text{ g}$  を装入した。その後、前項(2)で得られた予備重合触媒を固体触媒成分として  $37.5 \text{ mg}$  圧入し、昇温後  $75^\circ\text{C}$  で  $30$  分間重合を行った。次いでプロピレンおよび水素をパージして第1段階での重合反応を終わらせた。

第1段階での重合体収量を秤量したところ  $293 \text{ g}$  のポリプロピレンを得た。精製窒素流通下に重合体を  $53 \text{ g}$  抜き出した後、攪拌混合下に  $60^\circ\text{C}$  まで昇温し、昇温後にプロピレンガスおよびエチレンガスを全重合圧力が  $1.96 \text{ MPa}$  となるよう装入し、第2段階の重合開始とした。全重合圧力が  $1.96 \text{ MPa}$  で一定となるようにプロピレンとエチレンの混合ガスを供給しながら、 $60^\circ\text{C}$  で  $150$  分間重合反応を行った。ここでプロピレンの比率 [プロピレン / (プロピレン + エチレン)] は平均  $30$  モル%であった。

その後、プロピレンおよびエチレンをパージして白色粉末状のプロピレンブロック共重合体 (PP-1)  $258 \text{ g}$  を得た。得られたブロック共重合体の MFR は  $30$  であった。

得られたブロック共重合体中における第2段階での重合体 (ゴム状成分) の含有量は、 $7$  重量%であった。

また、第1段階で得られたポリプロピレンの MFR は  $42$ 、立体規則性度 (mmmm) は  $99.3\%$ 、 $1,3$ -不整結合は  $0.5\%$ 、 $M_w$  は  $15$  万、 $M_w/M_n$  は  $3.1$  であった。

ここで得られたブロック共重合体に関して、その第2段階のエチレン総平均連鎖長は  $2.82$ 、ブロックエチレン平均連鎖長は  $3.67$  であった。

#### 製造例2: PP-2の製造

精製窒素で置換された、いかり型攪拌翼を内蔵する2 Lの誘導攪拌式オートクレーブにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ( $0.5 \text{ mmol/ml}$ ) を  $0.6 \text{ ml}$  添加し、水素ガスを  $13 \text{ KPa}$  装入した後、液化プロピレン  $700 \text{ g}$  を装入した。その後、前記製造例1(2)で得られた予備重合触媒を固体触媒

成分として37.5mg圧入し、昇温後75℃で30分間重合を行った。次いでプロピレンおよび水素をパージして第1段階での重合反応を終わらせた。第1段階での重合体収量を秤量したところ、296gのポリプロピレンを得た。

精製窒素流通下に、第1段階で得られた重合体であるポリプロピレンを79g抜き出した後、攪拌混合下に60℃まで昇温し、昇温後にプロピレンガスおよびエチレンガスを全重合圧力が1.96MPaとなるよう装入し、第2段階の重合開始とした。全重合圧力が1.96MPaで一定となるようにプロピレンとエチレンの混合ガスを供給しながら、60℃で100分間重合反応を行った。ここでプロピレンの比率[プロピレン/(プロピレン+エチレン)]は平均45.4モル%であった。

その後、プロピレンおよびエチレンをパージして白色粉末状のプロピレンブロック共重合体(PP-2)274gを得た。得られたブロック共重合体のMFRは12.4であった。

得られたブロック共重合体中における第2段階での重合体の含有量(ゴム量)は20.8重量%であった。

また、第1段階で得られたポリプロピレンのMFRは36.0、立体規則性度(mmmm)は99.2%、1,3-不整結合は0.5%、Mwは18万、Mw/Mn(Q値)は3であった。

得られたブロック共重合体に関して、その第2段階で得られた重合体のエチレン総平均連鎖長は1.87、ブロックエチレン平均連鎖長は2.80であった。剛性とアイゾット衝撃強度の値を表-2に記載する。

### 製造例3：PP-3の製造

(1) 成分(A) (ジメチルシリレンビス[1,1'-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウムジクロリドの合成:

1-ブロモ-4-クロロベンゼン4.5g(23.53mmol)のn-ヘキサン(30ml)とジエチルエーテル(30ml)との溶液に-78℃でt-ブチルリチウムのペンタン溶液(1.64M)29ml(47.0mmol)を滴下した。得られた溶液を-5℃で1.5時間攪拌後、この溶液に2-メチルアズレン3.0g(21.2mmol)を添加して反応を行った。この反応溶液を徐

々に室温まで戻しながら1時間撹拌した。

その後、反応溶液を $-5^{\circ}\text{C}$ に冷却し、1-メチルイミダゾール $40\mu\text{l}$  ( $0.47\text{mmol}$ )を添加し、更に、ジクロロジメチルシラン $1.28\text{ml}$  ( $10.59\text{mmol}$ )を添加した。反応溶液を室温で1.5時間撹拌後、希塩酸を添加して反応を停止し、分液した有機相を減圧下に濃縮し、溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アモルファス状の固体 $2.74\text{g}$ を得た。

次に、上記の反応生成物を乾燥ジエチルエーテル $20\text{ml}$ に溶解し、これに $-78^{\circ}\text{C}$ でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液 ( $1.54\text{M}$ )  $6.3\text{ml}$  ( $9.72\text{mmol}$ )を滴下した。滴下終了後、反応溶液を徐々に室温まで戻しながら12時間撹拌した。減圧下に溶媒を留去した後、乾燥トルエンと乾燥ジエチルエーテルの混合溶媒 ( $40:1$ )、 $5\text{ml}$ を添加して $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、これに四塩化ハフニウム $1.56\text{g}$  ( $4.86\text{mmol}$ )を添加した。その後、直ちに室温まで戻し、4時間撹拌して反応を行った。得られた反応液をセライト上で濾過し、濾別された固体をジクロロメタン ( $90\text{ml}$ )で抽出し、抽出液から溶媒を留去し、ジメチルシリレンビス [1, 1' - {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウムジクロリドのラセミ体 $320\text{mg}$  (収率7%)を得た。

上記のラセミ体の $^1\text{H-NMR}$ のケミカルシフトは次の通りであった。

$300\text{MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$  (ppm) :  $\delta 0.95$  (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ )、 $2.21$  (s, 6H, 2-Me)、 $4.92\sim 4.96$  (br d, 2H)、 $5.70\sim 6.15$  (m, 8H)、 $6.78$  (d, 2H)、 $7.8$  (s, 8H, arom)

(2) 成分(B)の製造(粘土鉱物の化学処理および造粒) :

市販のモンモリロナイト(クニミネ工業(株)製「クニピアF」)  $3\text{kg}$ を振動ミルにより粉碎し、3%の硫酸水溶液 $16\text{L}$ に分散させ、硫酸マグネシウム $2.1\text{kg}$ を添加した後、 $90^{\circ}\text{C}$ で3時間撹拌した。その後、固体を濾別して水洗し、pHを5以上に調整した。次いで、固形分濃度15%のスラリーを調整し、スプレードライヤーにより噴霧造粒を行った。このようにして得られた粒子の形状は球状であった。 $200\text{ml}$ フラスコに上で得た化学処理モンモリロナイト $10$ 。

0 gを入れ、減圧下、300℃で2時間の加熱脱水処理を行い、成分(B)を得た。

(3) 固体触媒成分の調製および予備重合処理：

1 Lの攪拌式オートクレーブ中にヘプタン400 mlを導入し、40℃に調整した。一方、前項(2)で得た成分(B) 10 gを40.2 mlトルエンに分散させ、トリエチルアルミニウムトルエン希釈液79.8 ml (60 mmol相当)を追加し、室温下1時間接触させた後、上澄み液を抜き出し、固体部をトルエンで洗浄し、上記オートクレーブに導入した。

次いで、前項(1)で得たジメチルシリレンビス{1, 1'-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル)}ハフニウムジクロリドのトルエン溶液48.8 ml (0.10 mmol相当)を導入し、更に、トリイソブチルアルミニウムトルエン希釈液4.96 ml (4 mmol相当)を滴下し、プロピレンをフィードして重合を開始した。プロピレン圧力は5 kgf/cm<sup>2</sup> Gに保ち15分重合した。重合終了後、重合スラリーを抜き出し、上澄みを除去した後、40℃で3時間減圧乾燥し、乾燥触媒を得た。予備重合量は成分(B) 1 g当たり3.1 gであった。

(4) プロピレンブロック共重合：

精製窒素で置換された、いかり型攪拌翼を内蔵する2 Lの誘導攪拌式オートクレーブにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(0.5 mmol/ml)を0.6 ml添加し、水素ガスを13 KPa装入した後、液化プロピレン700 gを装入した。その後、上で得られた予備重合触媒を固体触媒成分として37.5 mg圧入し、昇温後75℃で30分間重合を行った。次いでプロピレンおよび水素をパージして第1段階での重合反応を終わらせた。第1段階での重合体収量を秤量したところ、403 gのポリプロピレンを得た。

精製窒素流通下に、第1段階で得られた重合体であるポリプロピレンを180 g抜き出した後、攪拌混合下に60℃まで昇温し、昇温後にプロピレンガスおよびエチレンガスを全重合圧力が1.96 MPaとなるよう装入し、第2段階の重合開始とした。全重合圧力が1.96 MPaで一定となるようにプロピレンとエチレンの混合ガスを供給しながら、60℃で100分間重合反応を行った。ここ

でプロピレンの比率〔プロピレン／（プロピレン＋エチレン）〕は平均43.7モル％であった。

その後、プロピレンおよびエチレンをパージして白色粉末状のプロピレンブロック共重合体（PP-3）328gを得た。得られたブロック共重合体のMFRは7.4であった。

得られたブロック共重合体中における第2段階での重合体の含有量（ゴム量）は16.8重量％であった。

また、第1段階で得られたポリプロピレンのMFRは10.1、立体規則性度（mmmm）は99.4％、1,3-不整結合は0.3％、Mwは18万、Mw/Mn（Q値）は3.1であった。

得られたブロック共重合体に関して、その第2段階で得られた重合体のエチレン総平均連鎖長は1.75、ブロックエチレン平均連鎖長は2.59であった。

#### 製造例4：PP-4の製造

精製窒素で置換された、いかり型攪拌翼を内蔵する2Lの誘導攪拌式オートクレーブにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（0.5mmol/ml）を0.6ml添加し、水素ガスを15KPa装入した後、液化プロピレン700gを装入した。その後、上記製造例1（2）で得られた予備重合触媒を固体触媒成分として37.5mg圧入し、昇温後75℃で30分間重合を行った。次いでプロピレンおよび水素をパージして第1段階での重合反応を終わらせた。

第1段階での重合体収量を秤量したところ350gのポリプロピレンを得た。精製窒素流通下に重合体を110g抜き出した後、攪拌混合下に60℃まで昇温し、昇温後にプロピレンガスおよびエチレンガスを全重合圧力が1.96MPaとなるよう装入し、第2段階の重合開始とした。全重合圧力が1.96MPaで一定となるようにプロピレンとエチレンの混合ガスを供給しながら、60℃で270分間重合反応を行った。ここでプロピレンの比率〔プロピレン／（プロピレン＋エチレン）〕は平均35モル％であった。

その後、プロピレンおよびエチレンをパージして白色粉末状のプロピレンブロック共重合体（PP-4）320gを得た。得られたブロック共重合体のMFRは30であった。

得られたブロック共重合体中における第2段階での重合体（ゴム状成分）の含有量は、25重量%であった。また、第1段階で得られたポリプロピレンの立体規則性度（mmmm）は99.3%、1,3-不整結合は0.5%、 $M_w/M_n$ は3.0であった。

ここで得られたブロック共重合体に関して、その第2段階のエチレン総平均連鎖長は1.95、ブロックエチレン平均連鎖長は2.72であった。

#### 製造例5：PP-5の製造

##### [触媒の合成]

特開平3-234707号公報の実施例1に記載された方法に従って、固体触媒成分-（1）を合成した。

##### [重合]

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、ここに脱水・脱酸素したn-ヘプタン60リットルを導入し、トリエチルアルミニウム10.5g、および上記方法で合成した固体触媒成分-（1）3.2gを、70℃のプロピレン雰囲気下で導入した。

重合は二段階で行った。前段重合は、オートクレーブを75℃に昇温した後、気相部水素濃度を7.2容量%に保ちながら、プロピレンを9kg/時間の速度で導入することによって開始した。231分後、プロピレンの導入を止め、さらに75℃に保ちながら、オートクレーブ内圧力が2.0kg/cm<sup>2</sup>・Gとなるまで重合を継続した。その後、気相部のプロピレンが0.4kg/cm<sup>2</sup>・Gとなるまで残ガスをパージした。

次に、オートクレーブを65℃に降温した後、後段重合をプロピレン3.78kg/時間、エチレンを2.52kg/時間の速度で42分間導入することにより実施した。

このようにして得られたスラリーにブタノールを添加して触媒を分解し、濾過および乾燥を行って、MFR=30g/10分の粉末状プロピレン-エチレンブロック共重合体（PP-5）を33.8kg得た。

#### 製造例6：PP-6の製造

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換し

た後、ここに脱水・脱酸素したn-ヘプタン60リットルを導入し、さらにジエチルアルミニウムクロリド45g、エムアンドエス触媒社製三塩化チタン触媒(01触媒)12gを60℃のプロピレン雰囲気下で導入した。

重合は二段階で行った。前段重合は、オートクレーブを65℃に昇温した後、気相部水素濃度を8.8容量%に保ちながら、プロピレンを9kg/時間の速度で導入することによって開始した。190分後、プロピレンの導入を止め、さらに65℃に保ちながら、オートクレーブ内圧力が2.0kg/cm<sup>2</sup>・Gとなるまで重合を継続した。その後、気相部のプロピレンが0.4kg/cm<sup>2</sup>・Gとなるまで残ガスをパージした。

次に、オートクレーブを60℃に降温した後、後段重合をプロピレン3.16kg/時間、エチレンを1.35kg/時間の速度で126分間導入することにより実施した。

このようにして得られたスラリーにブタノールを添加して触媒を分解し、濾過および乾燥を行って、MFR=10g/10分、ゴム量19重量%の粉末状プロピレン-エチレンブロック共重合体(PP-6)を32.8kg得た。剛性とアイゾット衝撃強度の値を表-2に記載する。

#### 製造例7：PP-8の製造

##### [触媒の合成]

特開平3-234707号公報の実施例1に記載された方法に従って、固体触媒成分-(1)を合成した。

##### [重合]

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、ここに脱水・脱酸素したn-ヘプタン60リットルを導入し、トリエチルアルミニウム10.5g、ジシクロペンチルジメトキシシラン4.2g、および上記方法で合成した固体触媒成分-(1)3.6gを、70℃のプロピレン雰囲気下で導入した。

その後、オートクレーブを75℃に昇温し、気相部水素濃度を18容量%に保ちながら、プロピレンを9kg/時間のフィード速度で3時間フィードし、フィード終了後、さらに1時間重合を継続した。



その後、残ガスをパージし、ブタノールにより反応を停止させ、生成物の濾過および乾燥を行った。その結果、 $MFR = 30.6 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であるホモポリプロピレン (PP-8) 28.5 kgを得た。

#### 製造例 8 : PP-9 の製造

##### [触媒の合成]

特開平 3-234707 号公報の実施例 1 に記載された方法に従って、固体触媒成分- (1) を合成した。

##### [重合]

内容積 200 リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、ここに脱水・脱酸素した n-ヘプタン 60 リットルを導入し、トリエチルアルミニウム 10.5 g、ジシクロペンチルジメトキシシラン 4.2 g、および上記方法で合成した固体触媒成分- (1) 4.1 g を、70°C のプロピレン雰囲気下で導入した。

重合は二段階で行った。前段重合は、オートクレーブを 75°C に昇温した後、気相部水素濃度を 28 容量% に保ちながら、プロピレンを 9 kg/時間の速度で導入することによって開始した。237 分後、プロピレンの導入を止め、さらに 75°C に保ちながら、オートクレーブ内圧力が  $3.0 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$  となるまで重合を継続した。その後、気相部のプロピレンが  $0.3 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$  となるまで残ガスをパージした。

次に、オートクレーブを 65°C に降温した後、n-ブタノールを 3.4 g 導入し、後段重合をプロピレン 2.67 kg/時間、エチレンを 1.78 kg/時間の速度で 53 分間導入することにより実施した。

このようにして得られたスラリーにブタノールを添加して触媒を分解し、濾過および乾燥を行って、 $MFR = 65 \text{ g}/10 \text{ 分}$  の粉末状プロピレン-エチレンブロック共重合体 (PP-9) を 29.3 kg 得た。

#### 製造例 9 : PP-10 の製造

精製窒素で置換された、いかり型攪拌翼を内蔵する 2 L の誘導攪拌式オートクレーブにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ( $0.5 \text{ mmol}/\text{ml}$ ) を 0.6 ml 添加し、水素ガスを 13.5 KPa 装入した後、液化プロピレン 7

00 gを装入した。その後、前記製造例1(2)で得られた予備重合触媒を固体触媒成分として37.5 mg圧入し、昇温後75℃で30分間重合を行った。次いでプロピレンおよび水素をパージして重合反応を終わらせた。重合体収量を秤量したところ、318 gのポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレン(PP-10)のMFRは30であった。

#### 製造例10：PP-11の製造

##### [触媒の合成]

特開平3-234707号公報の実施例1に記載された方法に従って、固体触媒成分- (1) を合成した。

##### [重合]

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、ここに脱水・脱酸素したn-ヘプタン60リットルを導入し、トリエチルアルミニウム10.5 g、および上記方法で合成した固体触媒成分- (1) 2.7 gを、70℃のプロピレン雰囲気下で導入した。

その後、オートクレーブを75℃に昇温し、気相部水素濃度を6.5容量%に保ちながら、プロピレンを9 kg/時間のフィード速度で3時間フィードし、フィード終了後、さらに1時間重合を継続した。

その後、残ガスをパージし、ブタノールにより反応を停止させ、生成物の濾過および乾燥を行った。その結果、MFR=29.7 g/10分であるホモポリプロピレン(PP-11)30 kgを得た。

#### 製造例11：PP-12の製造

##### [触媒の合成]

特開平3-234707号公報の実施例1に記載された方法に従って、固体触媒成分- (1) を合成した。

##### [重合]

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、ここに脱水・脱酸素したn-ヘプタン60リットルを導入し、トリエチルアルミニウム10.5 g、ジシクロペンチルジメトキシシラン4.2 g、および上記方法で合成した固体触媒成分- (1) 3.6 gを、70℃のプロピレン雰囲気

気下で導入した。

その後、オートクレーブを75℃に昇温し、気相部水素濃度を18容量%に保ちながら、プロピレンを9kg/時間のフィード速度で3時間フィードし、フィード終了後、さらに1時間重合を継続した。

その後、残ガスをパージし、ブタノールにより反応を停止させ、生成物の濾過および乾燥を行った。その結果、MFR=30.6g/10分であるホモポリプロピレン(PP-12)28.5kgを得た。

### 実施例1

#### (1) プロピレン系樹脂組成物の製造

前記製造例1で得られたプロピレンブロック共重合体(PP-1)100重量部に対し、核剤として、2,2-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)リン酸ナトリウム(旭電化(株)製、商品名NA11)0.1重量部、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.05重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.05重量部、およびステアリン酸カルシウム0.05重量部を添加し、スーパーミキサーにて混合した後、単軸押出機(スクリュ径30mm)にて240℃で熔融混練しペレット状の組成物を得た。PP-1の諸物性については表1に示す。

#### (2) 成形品の成形

得られた組成物を金型温度40℃、シリンダー温度240℃にて加熱した射出成形機に導入し、射出成形により曲げ試験用成形品(90mm×10mm×4mm)を成形した。上述した方法で曲げ弾性率を測定・評価した。結果を表2に示す。

また、得られた組成物について、31cm×20cm×2cm(厚み0.2cm)の箱形状の金型を用いて下記の成形条件で射出成形を行い、そり評価用成形品(箱状成形品)を成形した。得られた箱状成形品について、上述した方法でそり特性を評価した。結果を表2に示す。

#### [成形条件]

成形機：東芝射出成形機IS170

成形温度：220℃

射出時間：5秒

射出圧力：一次；1500 kg/cm<sup>2</sup>、二次；400 kg/cm<sup>2</sup>

冷却時間：15秒

金型温度：30℃

スクリー回転数：72 rpm

### 実施例2

核剤として、ヒドロキシージ（*t*-ブチル安息香酸）アルミニウム（シェル社製、商品名；PTBBA）0.1重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして得られた組成物を、実施例1と同様の方法で射出成形し、得られた試験片により曲げ弾性率およびそりを評価した。結果を表2に示す。

### 実施例3

核剤を、ロジンのマグネシウム塩（荒川化学工業社製、商品名パインクリスタルKM1500）0.4重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして得られた組成物を、実施例1と同様の方法で射出成形し、曲げ弾性率およびそりを評価した。結果を表2に示す。

### 比較例1

実施例1において、核剤として1, 3, 2, 4-ジ-パラメチル-ベンジリデンソルビトール（新日本理化社製、商品名：ゲルオールMD）を0.2重量部用いた以外は、実施例1と同様にして得られた組成物を、実施例1と同様の方法で射出成形し、曲げ弾性率およびそりを評価した。結果を表2に示す。

### 比較例2

実施例1において、核剤を全く配合しなかった点以外は実施例1と同様にして組成物を得たのち射出成形し、曲げ弾性率およびそりを評価した。結果を表2に示す。

### 比較例3

実施例1において、ブロック共重合体を上記PP-5に代えた他は、実施例1と同様にして組成物を得て射出成形片を成形し、曲げ弾性率およびそりを評価した。結果を表2に示す。PP-5の諸物性については表1に示す。

比較例 4

実施例 2 において、ブロック共重合体を比較例 3 で用いた P P - 5 に代えた他は、実施例 2 と同様にして組成物を得た後射出成形片を成形し、曲げ弾性率およびそりを評価した。結果を表 2 に示す。

表 1

	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6	PP-7	PP-8	PP-9
触媒の種類	タロセン	タロセン	タロセン	タロセン	チ-グ'ラー	チ-グ'ラー	チ-グ'ラー	チ-グ'ラー	チ-グ'ラー
重合体の種類(*1)	ブ'ロック共	ブ'ロック共	ブ'ロック共	ブ'ロック共	ブ'ロック共	ブ'ロック共	ブ'ロック共	ブ'ロック共	ブ'ロック共
MFR (g/10分)	30	12.4	7.4	30	30	10	30	30.6	65
mmmm (%)	99.3	99.2	99.4	99.3	98.0	97	98.0	99.2	99.2
1, 3-不整結合	0.5	0.5	0.3	0.5	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Mw ( $\times 10^5$ )	1.5	1.8	1.8	1.2	1.7	1.4	1.3	1.8	1.2
Q値 (Mw/Mn)	3.1	3.0	3.1	3.0	5.1	5.7	5.0	5.0	5.0
ゴム量 (重量%)	7	20.8	16.8	25	7	19	25	—	7
イソ量(モル%)(*2)	69			50	69	39	50	—	50
総エチレン連鎖長	2.82	1.87	1.75	1.95	2.95	2.22	2.26	—	2.27
ブロック平均連鎖長	3.67	2.80	2.59	2.72	5.22	4.20	4.28	—	4.29

\*1) ホモ：ホモポリマー、ブロック共：ブロック共重合体

\*2) エチレン量：第2段階で得られる重合物（ゴム状成分）中のエチレン含有量

表 2

	製造例 2	製造例 6	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリマー種類	PP-2	PP-6	PP-1	PP-1	PP-1	PP-1	PP-1	PP-5	PP-5
配合成分	-	-	0.1	- 0.1	- - 0.4 -	- - - 0.2	- - - -	0.1 - - -	- 0.1 - -
評価値	820 NB 7.5	980 13.8 3.8	1600 14 -	1400 10 -	1550 8 -	1300 23 -	1200 5 -	1600 40 -	1380 35 -
	曲げ弾性率 そり特性 Izod強度( 23℃) (-30℃)								

なお、表2中、配合成分のA-1～B-1は、以下の化合物を表す。

A-1：2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）リン酸ナトリウム

A-2：ヒドロキシジ（*t*-ブチル安息香酸）アルミニウム

A-3：ロジンのマグネシウム塩

B-1：1，3，2，4-ジ-パラメチル-ベンジリデンソルビトール

#### 実施例4

前記製造例2で得られたプロピレンブロック共重合体（PP-2）100重量部に対し、ヒンダードフェノール系化合物としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（IRGANOX1010：チバガイギー社製）0.05重量部と、芳香族リン酸エステル化合物としてテトラキス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスホナイト（SANDOSTAB PEP-Q：サンド社製、融点約75℃）0.05重量部と、ステアリン酸カルシウム0.05重量部とを添加し、スーパーミキサーにて混合した後、単軸押出機（スクリー径30mm）にて230℃で窒素雰囲気下に熔融混練し、ペレット状の重合体組成物を得た。

得られたペレット状の重合体組成物について、結果を表3に示す。

PP-2の諸物性については表1に示す。

#### 実施例5

前記製造例3で得られたプロピレンブロック共重合体（PP-3）100重量部に対し、実施例4で用いたのと同じヒンダードフェノール系化合物、芳香族リン酸エステル化合物およびステアリン酸カルシウムを各々0.05重量部ずつ配合し、実施例4と同様に熔融混練してペレット状の組成物を得た。

得られた組成物について、実施例4と同様の方法でMFR変化率および焼けを評価した。結果を表3に示す。PP-3の諸物性については表1に示す。

#### 実施例6

実施例5において、芳香族リン酸エステル化合物としてトリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト（IRGANOX168：チバガイギー社製、融点183℃）を0.05重量部用いた他は、実施例5と同様にして組成物を製造し、M



FR変化率および焼けを評価した。結果を表3に示す。

#### 実施例7

実施例5において、ヒンダードフェノール系化合物として3,9-ビス[2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン(A080:旭電化社製)を0.05重量部用いた他は、実施例5と同様にして組成物を製造し、MFR変化率および焼けを評価した。結果を表3に示す。

#### 比較例5

実施例5において、芳香族リン酸エステル化合物としてトリス(ミックスドおよびジノニルフェニル)ホスファイト(M329:旭電化社製、常温にて液体)を0.05重量部用いた他は、実施例5と同様にして組成物を製造し、MFR変化率および焼けを評価した。結果を表3示す。

#### 比較例6

実施例5において、芳香族リン酸エステル化合物としてジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト(W618:ボーグワーナー社製、融点40〜70℃)を0.05重量部用いた他は、実施例5と同様にして組成物を製造し、射出成形片を成形して「焼け」を評価した。結果を表3に示す。

#### 比較例7

実施例5において、芳香族リン酸エステル化合物およびヒンダードフェノール系化合物を配合しなかった他は、実施例5と同様にしてMFR変化率および焼けを評価した。結果を表3に示す。

#### 比較例8

実施例4におけるブロック共重合体を、上のようにして得られたポリプロピレンPP-6に代えた他は、実施例4と同様にして組成物を製造し、MFR変化率および焼けを評価した。結果を表3に示す。

#### 比較例9

実施例6において、ブロック共重合体を比較例8で用いたPP-6に代えた他は、実施例6と同様にして組成物を製造し、MFR変化率および焼けを評価した。

結果を表3に示す。PP-6の諸物性については表1に示す。

表 3

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
ポリマー種類	PP-2	PP-3	PP-3	PP-3	PP-3	PP-3	PP-3	PP-6	PP-6
C-1	0.05	0.05	0.05	—	0.05	0.05	—	0.05	0.05
C-2	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—
D-1	0.05	0.05	—	0.05	—	—	—	0.05	—
D-2	—	—	0.05	—	—	—	—	—	0.05
D-3	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—
D-4	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—
評価	1.3	1.2	1.4	1.2	2.2	2.3	3.3	1.7	1.9
MFR(3)/MFR(1) 焼け	○	○	○	○	△	×	△	○	○

なお、表3中、配合成分のC-1～D-4は、以下の化合物を表す。

C-1：ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕

C-2：3，9-ビス〔2-〔3-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1，1-ジメチルエチル〕-2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン

D-1：テトラキス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスホナイト

D-2：トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト

D-3：トリス（ミックスドおよびジノニルフェニル）ホスファイト

D-4：ジステアリル-ペンタエリスリトール-ジホスファイト

#### 実施例8

##### （1）プロピレン系重合体組成物の製造

プロピレンブロック共重合体（PP-1）100重量部に対し、耐候剤としてビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート（三共社製、商品名：LS770）0.1重量部、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.05重量部、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト0.05重量部、およびステアリン酸カルシウム0.05重量部を添加し、スーパーミキサーにて混合した後、単軸押出機（スクリュ-径30mm）にて240℃で熔融混練しペレット状の組成物を得た。

##### （2）試験用シートの成形

得られた組成物を金型温度40℃、シリンダー温度240℃にて加熱した射出成形機に導入し、射出成形により試験用シート（120mm×80mm×2mm）を成形した。得られたシートについて、上述した方法で耐候性（Xe-WOM、クラック発生時間）およびブリード性を評価した。結果を表4に示す。

#### 実施例9

耐候剤として、LS770の代わりにN，N-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン・2，4-ビス〔N-ブチル-N-（1，2，2，6，6-ペン

タメチルー４－ピペリジル) アミノ)－６－クロロ－１，３，５－トリアジン縮合物(チバスペシャルティーケミカルズ社製、商品名：CM119FL)を０．１重量部用いた以外は、実施例８と同様にして得られた組成物を用いて実施例８と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表４に示す。

#### 実施例１０

耐候剤として、LS770の代わりに２－（２－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチルー５－メチルーフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール(チバスペシャルティーケミカルズ社製、商品名：TNV326)を０．２重量部用いた以外は、実施例８と同様にして得られた組成物を用いて実施例８と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表４に示す。

#### 実施例１１

耐候剤として、実施例８で用いたLS770：０．０５重量部と、実施例１０で用いたTNV326：０．０５重量部とを配合した以外は、実施例８と同様にして得られた組成物を用いて実施例８と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表４に示す。

#### 実施例１２

耐候剤として、LS770の代わりに２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン(白石カルシウム社製、商品名：シーソーブ102)を０．２重量部用いた以外は、実施例８と同様にして得られた組成物を用いて実施例８と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表４に示す。

#### 実施例１３

耐候剤として、LS770の代わりに２，４－ジ－ｔ－ブチルーフェニルー３，５－ジ－ｔ－ブチルー４－ヒドロキシベンゾエート(住友化学社製、商品名：スミソーブ400)を０．２重量部用いた以外は、実施例８と同様にして得られた組成物を用いて実施例８と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表４に示す。

比較例 10

実施例 8 において、耐候剤を全く配合しなかった点以外は、実施例 8 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 8 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 11

実施例 8 において、ブロック共重合体を上記 P P - 5 に代えた他は、実施例 8 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 8 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 12

実施例 10 において、ブロック共重合体を P P - 5 に代えた他は、実施例 8 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 8 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 13

実施例 11 において、ブロック共重合体を P P - 5 に代えた他は、実施例 8 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 8 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 14

実施例 12 において、ブロック共重合体を P P - 5 に代えた他は、実施例 8 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 8 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 15

実施例 13 において、ブロック共重合体を P P - 5 に代えた他は、実施例 8 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 8 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより耐候性およびブリード性を評価した。結果を表 5 に示す。

表 4

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
	ポリマー種類	PP-1	PP-1	PP-1	PP-1	PP-1	PP-1
配 合 成 分	E-1	0.1	-	-	0.05	-	-
	E-2	-	0.1	-	-	-	-
	E-3	-	-	0.2	0.05	-	-
	E-4	-	-	-	-	0.2	-
	E-5	-	-	-	-	-	0.2
耐	X e - W O M (Hr)	3300	3000	2100	4600	1900	1800
候	(クラック発生までの時間)						
性	ブリード性	○-	○	○	○	○	○

表 5

	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
	PP-1	PP-5	PP-5	PP-5	PP-5	PP-5
ポリマー種類						
E-1	-	0.1	-	0.05	-	-
E-2	-	-	-	-	-	-
E-3	-	-	0.2	0.05	-	-
E-4	-	-	-	-	0.2	-
E-5	-	-	-	-	-	0.2
配合成分						
Xe-WOM (Hr)	500	2800	2000	3700	1500	1300
クラック発生						
ブリード性	○	×	○	△	○	○
耐候性						



なお、表4、5中、配合成分のE-1～E-5は、以下の化合物を表す。

E-1：ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

E-2：N, N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス  
[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ア  
ミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物

E-3：2-(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチル-フェニル)-5-  
クロロベンゾトリアゾール

E-4：2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン

E-5：2, 4-ジ-*t*-ブチル-フェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒ  
ドロキシベンゾエート

#### 実施例14

##### (1) プロピレン系樹脂組成物の製造

前記製造例1で得られたプロピレンブロック共重合体(PP-1)100重量部に対し、帯電防止剤(AS剤)としてステアリン酸モノグリセリド(商品名TS5：花王社製)0.4重量部、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.05重量部、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト0.05重量部、およびステアリン酸カルシウム0.05重量部を添加し、スーパーミキサーにて混合した後、単軸押出機(スクリュ-径30mm)にて240℃で熔融混練しペレット状の組成物を得た。

##### (2) 試験片の成形

得られた組成物を金型温度40℃、シリンダー温度240℃にて加熱した射出成形機に導入し、射出成形により帯電防止性評価用の試験用シート(100mm×100mm×1mm)を成形した。

また、同様にして、得られた組成物を金型温度40℃、シリンダー温度240℃にて加熱した射出成形機に導入し、射出成形によりブリード性評価用の試験用シート(120mm×80mm×2mm)を成形した。

得られた各シートについて、上述した方法で帯電防止性(半減期、減衰率)およびブリード性を評価した。結果を表6に示す。

実施例 15

帯電防止剤として、ラウリン酸モノグリセリドとラウリン酸ジエタノールアミドとの1:1混合物（商品名HS12、花王社製）0.4重量部（ラウリン酸モノグリセリドとラウリン酸ジエタノールアミドを各々0.2重量部）を用いた以外は、実施例14と同様にして得られた組成物を用いて実施例14と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより帯電防止性とブリード性を評価した。結果を表6に示す。

実施例 16

帯電防止剤として、ラウリン酸ジエタノールアミド（商品名LA2000P、ミヨシ油脂社製）を0.4重量部用いた以外は、実施例14と同様にして得られた組成物を用いて実施例14と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより帯電防止性とブリード性を評価した。結果を表6に示す。

表 6

	実施例14	実施例15	実施例16	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19
	PP-1	PP-1	PP-1	PP-1	PP-1	PP-5	PP-5
ポリマー種類							
配成分	0.4	— 0.2 0.2 —	— — 0.4 —	— — — 0.4	— — — —	0.4 — — —	— 0.2 0.2 —
A 半減期	5	10	15	40	半減せず	30	5
S 減衰率	100	90	85	70	減衰せず	85	100
性	○—	○	○	○	○	△	△

比較例 1 6

実施例 1 4 において、ステアリン酸モノグリセリドの代わりにパルミチルジェタノールアミン（商品名 AMS 3 1 0、ライオンアクゾ社製）0. 4 重量部を配合したほかは、実施例 1 4 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 1 4 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより帯電防止性とブリード性を評価した。結果を表 6 に示す。

比較例 1 7

帯電防止剤を全く配合しなかった点以外は実施例 1 4 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 1 4 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより帯電防止性を評価した。結果を表 6 に示す。

比較例 1 8

実施例 1 4 において、ブロック共重合体を上記 PP-5 に代えた他は、実施例 1 4 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 1 4 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより帯電防止性とブリード性を評価した。結果を表 6 に示す。

比較例 1 9

実施例 1 5 において、ブロック共重合体を、前記製造例 5 で得られた PP-5 に代えた他は、実施例 1 5 と同様にして得られた組成物を用いて実施例 1 5 と同様の方法で射出成形し、得られた試験用シートにより帯電防止性とブリード性を評価した。結果を表 6 に示す。

実施例 1 7～2 9、比較例 2 0～3 2(1) プロピレン系樹脂組成物の製造

前記製造例 1, 4, 5, 7, 8 で得られたものを含むプロピレン系樹脂 PP-1, 4, 5, 8, 9 を用いてプロピレン系樹脂組成物を製造した。PP-1～PP-9 の諸物性については表 1 に示す。なお、PP-7 については、市販されているポリプロピレン（商品名「ノバテック PP BC03HR」；ノバテックは登録商標、日本ポリケム（株）製）を用いた。

前記プロピレン系樹脂 PP-1, 4, 5, 7～9 に配合する無機充填材としては、タルク（平均粒径：2. 7  $\mu$ m）を用い、エラストマーとしては、エチレン・1

ーオクテン共重合体 (MFR (230℃、2.16 kg 荷重) : 12 g/10分、1ーオクテン含有量 : 24重量%) を用いた。また、ガラス繊維としては、平均繊維径が10 μmであり、γ-アミノプロピルトリエトキシシランと不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンとウレタンとで表面処理されたものを用いた。

不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン (表中、「変性PP」と略す) としては、分子量15万、酸変性率1.20%のもの (不飽和カルボン酸の種類 : マレイン酸、ポリプロピレンの種類 : ホモポリプロピレン) を用いた。

また、任意成分として高密度ポリエチレン (MFR (190℃、2.16 kg 荷重) : 20 g/10分、密度0.958 g/cm<sup>3</sup>) を用いた。

これらのプロピレン系樹脂と配合成分とを、表7 (実施例17~21)、表8 (比較例20~24)、表9 (実施例22~25)、表10 (比較例25~28)、表11 (実施例26~29)、および表12 (比較例29~32) に記載された配合割合 (重量%) で配合し、二軸押出機にて混練・造粒してペレット状の樹脂組成物を得た。

## (2) 試験片の成形

得られた組成物を金型温度40℃、シリンダー温度220℃にて加熱した射出成形機に導入し、射出成形により試験片を成形した。得られた射出成形片について、上述した方法で曲げ弾性率、I Z O D 衝撃強度、および荷重たわみ温度を測定した。結果を表7~12に示す。

表7

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
プロピレン系樹脂					
PP-1	—	65	—	—	62
PP-2	—	—	—	—	—
PP-3	—	—	—	—	—
PP-4	80	—	60	58	—
PP-5	—	—	—	—	—
PP-6	—	—	—	—	—
PP-7	—	—	—	—	—
PP-8	—	—	15	—	—
PP-9	—	—	—	17	—
無機充填材	20	20	20	20	20
エラストマー	—	15	5	5	15
ポリエチレン	—	—	—	—	3
MFR (g/10分)	28	23	26	32	22
曲げ弾性率 (MPa)	2400	2350	2400	2400	2300
IZOD衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	25	35	38	37	39
荷重たわみ温度 (°C)					
4.6kgf/cm <sup>2</sup>	133	132	132	131	130
18.5kgf/cm <sup>2</sup>	84	83	84	84	82

表8

	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24
プロピレン系樹脂					
PP-1	—	—	—	—	—
PP-2	—	—	—	—	—
PP-3	—	—	—	—	—
PP-4	—	—	—	—	—
PP-5	—	65	—	—	62
PP-6	—	—	—	—	—
PP-7	80	—	60	58	—
PP-8	—	—	15	—	—
PP-9	—	—	—	17	—
無機充填材	20	20	20	20	20
エラストマー	—	15	5	5	15
ポリエチレン	—	—	—	—	3
MFR (g/10分)	28	24	26	30	23
曲げ弾性率 (MPa)	2350	2300	2400	2400	2250
IZOD衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	15	28	29	27	34
荷重たわみ温度 (°C)					
4.6kgf/cm <sup>2</sup>	131	129	130	130	127
18.5kgf/cm <sup>2</sup>	78	77	78	78	75

表9

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
プロピレン系樹脂				
PP-1	95	73	65	92
PP-2	—	—	—	—
PP-3	—	—	—	—
PP-4	—	—	—	—
PP-5	—	—	—	—
PP-6	—	—	—	—
PP-7	—	—	—	—
PP-8	—	20	—	—
PP-9	—	—	30	—
エラストマー	5	7	5	5
ポリエチレン	—	—	—	3
MFR (g/10分)	28	26	35	27
曲げ弾性率 (MPa)	1300	1350	1350	1250
IZOD衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	9.1	9.5	8.9	10.3
荷重たわみ温度 (°C)				
4.6kgf/cm <sup>2</sup>	125	124	124	123
18.5kgf/cm <sup>2</sup>	79	79	78	77



表10

	比較例25	比較例26	比較例27	比較例28
プロピレン系樹脂				
PP-1	—	—	—	—
PP-2	—	—	—	—
PP-3	—	—	—	—
PP-4	—	—	—	—
PP-5	95	73	65	92
PP-6	—	—	—	—
PP-7	—	—	—	—
PP-8	—	20	—	—
PP-9	—	—	30	—
エラストマー	5	7	5	5
ポリエチレン	—	—	—	3
MFR (g/10分)	27	27	33	27
曲げ弾性率 (MPa)	1300	1250	1300	1250
IZOD衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	7.0	7.5	7.1	7.7
荷重たわみ温度 (°C)				
4.6kgf/cm <sup>2</sup>	123	122	122	120
18.5kgf/cm <sup>2</sup>	74	73	73	71

表11

	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
プロピレン系樹脂				
PP-1	79	74	54	51
PP-2	—	—	—	—
PP-3	—	—	—	—
PP-4	—	—	—	—
PP-5	—	—	—	—
PP-6	—	—	—	—
PP-7	—	—	—	—
PP-8	—	—	—	—
PP-9	—	—	25	23
ガラス繊維	20	20	20	20
変性PP	1	1	1	1
エラストマー	—	5	—	5
MFR (g/10分)	7.1	6.4	9.3	8.8
曲げ弾性率 (MPa)	3850	3450	3900	3400
IZOD衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	11.3	12.5	12.0	13.2
荷重たわみ温度 (°C)				
18.5kgf/cm <sup>2</sup>	153	151	152	151

表12

	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32
プロピレン系樹脂				
PP-1	80	75	55	52
PP-2	—	—	—	—
PP-3	—	—	—	—
PP-4	—	—	—	—
PP-5	—	—	—	—
PP-6	—	—	—	—
PP-7	—	—	—	—
PP-8	—	—	—	—
PP-9	—	—	25	23
ガラス繊維	20	20	20	20
変性PP	—	—	—	—
エラストマー	—	5	—	5
MFR (g/10分)	7.0	5.5	8.9	8.6
曲げ弾性率 (MPa)	3800	3450	3900	3400
IZOD衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	6.8	8.1	7.8	8.8
荷重たわみ温度 (°C)				
18.5kgf/cm <sup>2</sup>	127	125	125	126

表13

	PP-10	PP-11	PP-12
触媒の種類	タロセン	チ-グラー	チ-グラー
共重合モノマー含量 (mol%)	0	0	0
MFR (g/10分)	30	29.7	30.6
mmmm (%)	99.2	98.0	99.2
1,3-不整結合 (%)	0.5	<0.02	<0.02
平均溶出温度 (T <sub>50</sub> :°C)	97	116	119
溶出分散度 (σ)	7.3	14.3	9.8

### 実施例30～33、比較例33～36

#### (1) プロピレン系樹脂組成物の製造

前記製造例9～11で得られたものを含むプロピレン系樹脂PP-10～12を用いてプロピレン系樹脂組成物を製造した。PP-10～12の諸物性については表13に示す。

前記プロピレン系樹脂PP-10～12に配合する無機充填材としては、タルク（平均粒径：2.7  $\mu\text{m}$ ）を用い、エラストマーとしては、エチレン・1-オクテン共重合体（MFR（230°C、2.16 kg荷重）：12 g/10分、1-オクテン含有量：24重量%）を用いた。また、ガラス繊維としては、平均繊維径が10  $\mu\text{m}$ であり、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランと不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンとウレタンとで表面処理されたものを用いた。

不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン（表中、「変性PP」と略す）としては、分子量15万、酸変性率1.20%のもの（不飽和カルボン酸の種類：マレイン酸、ポリプロピレンの種類：ホモポリプロピレン）を用いた。

また、任意成分として高密度ポリエチレン（MFR（190°C、2.16 kg荷重）：20 g/10分、密度0.958 g/cm<sup>3</sup>）を用いた。

これらのプロピレン系樹脂と配合成分とを、表14（実施例30～33、比較例33

～36)に記, 載された配合割合 (重量%) で配合し、二軸押出機にて混練・造粒してペレット状の樹脂組成物を得た。

## (2) 試験片の成形

得られた組成物を金型温度 40℃、シリンダー温度 220℃にて加熱した射出成形機に導入し、射出成形により試験片を成形した。得られた射出成形片について、上述した方法で曲げ弾性率、I Z O D 衝撃強度、および荷重たわみ温度を測定した。結果を表 14 に示す。

表 1 4

	実施例30	実施例31	比較例33	比較例34	実施例32	比較例35	実施例33	比較例36
プロピレン系重合体								
PP-10	80	60	—	—	90	—	79	80
PP-11	—	—	80	60	—	90	—	—
PP-12	—	20	—	20	—	—	—	—
無機充填材	20	20	20	20	—	—	—	—
エラストマー	—	—	—	—	10	10	—	—
ガラス繊維	—	—	—	—	—	—	20	20
変性PP	—	—	—	—	—	—	1	—
MFR (g/10分)	29	29	28	30	18	17	6.3	6.1
曲げ弾性率(MPa)	3250	3300	3300	3350	1400	1350	4000	3950
IZOD衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	2.0	1.8	2.0	1.7	6.3	6.2	10.0	6.5
荷重たわみ温度(°C)								
4.6kgf/cm <sup>2</sup>	140	140	138	139	127	124	—	—
18.5kgf/cm <sup>2</sup>	105	104	100	100	81	75	154	129

上述した実施例の結果からも明らかなように、本発明による特定の構造を有するプロピレンブロック共重合体並びに該重合体に特定の添加剤を配合したプロピレン系重合体組成物は、剛性およびその特性のバランス、加工時の熱酸化劣化、耐候性、帯電防止性と低ブリード性に優れている。さらに、本発明による特定の構造を有するプロピレンブロック共重合体に特定成分（無機充填材、エラストマー等）を配合したプロピレン系樹脂組成物は、機械的強度（特に剛性と低温耐衝撃性と耐熱性）のバランスに優れている。これらは射出成形用、押出成形用等の成形材料として工業的に非常に有用なものである。また、本発明による特定の構造を有するプロピレン系重合体に特定の成分（無機充填材、エラストマー等）を配合したプロピレン系樹脂組成物は、機械的強度（特に剛性と耐熱性）のバランスに優れており、射出成形用、押出成形用等の成形材料として工業的に極めて有用なものである。

## 請求の範囲

1. 以下に示すブロック (a) およびブロック (b) から実質的に構成され、且つメルトフローレートが0.1～200g/10分である、プロピレンブロック共重合体。

ブロック (a) : プロピレン単独重合体、またはプロピレンとエチレンおよび  $C_4 \sim C_{20}$  の  $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が10モル%以下である重合体ブロック。

ブロック (b) : プロピレンとエチレンおよび  $C_4 \sim C_{20}$  の  $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が10～80モル%であって、かつ該共重合モノマーについてのブロック平均連鎖長と総平均連鎖長とが以下の式 (I) で表される関係にある重合体ブロック。  $n_b \leq n + 1.5 \dots (I)$

(ここで、 $n_b$  は前記共重合モノマーのブロック平均連鎖長を表し、 $n$  は前記共重合モノマーの総平均連鎖長を表す。)

2. メルトフローレートが4～200g/10分である、請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体。

3. 以下に示すブロック (a) およびブロック (b) から実質的に構成され、且つメルトフローレートが0.1～200g/10分である、プロピレンブロック共重合体。

ブロック (a) : プロピレン単独重合体、またはプロピレンとエチレンおよび  $C_4 \sim C_{20}$  の  $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が10モル%以下である重合体ブロック。

ブロック (b) : プロピレンとエチレンおよび  $C_4 \sim C_{20}$  の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が10～80モル%であって、かつ該共重合モノマーについてのブロック平均連鎖長と総平均連鎖長とが以下の式 (I) で表される



関係にある重合体ブロック。

$$n_b \leq n + 1.2 \dots (I)$$

(ここで、 $n_b$ は前記共重合モノマーのブロック平均連鎖長を表し、 $n$ は前記共重合モノマーの総平均連鎖長を表す。)

4. ブロック (b) のメルトフローレートが0.01~3 g/10分である、請求項1または2に記載のプロピレンブロック共重合体。

5. 以下に示すブロック (a) およびブロック (b) から実質的に構成され、且つメルトフローレートが0.1~200 g/10分であるプロピレンブロック共重合体100重量部に対し、

(イ) 芳香族リン酸の金属塩と(ロ) 芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩0.001~1重量部を含有してなる、プロピレン系重合体組成物。

ブロック (a) : プロピレン単独重合体、またはプロピレンとエチレンおよび $C_4 \sim C_{20}$ の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が10モル%以下である重合体ブロック。

ブロック (b) : プロピレンとエチレンおよび $C_4 \sim C_{20}$ の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合モノマーとのランダム共重合体からなり、前記共重合モノマーの含有量が10~80モル%であって、かつ該共重合モノマーについてのブロック平均連鎖長と総平均連鎖長とが以下の式 (I) で表される関係にある重合体ブロック。

$$n_b \leq n + 1.5 \dots (I)$$

(ここで、 $n_b$ は前記共重合モノマーのブロック平均連鎖長を表し、 $n$ は前記共重合モノマーの総平均連鎖長を表す。)

6. 請求項5に記載の(イ) 芳香族リン酸の金属塩と(ロ) 芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩を、

(ハ) 融点が50℃以上である芳香族リン酸エステル化合物と(ニ) ヒンダードフェノール系化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物に置き換えてなる、プロピレン系重合体組成物。

7. 請求項5に記載の(イ)芳香族リン酸の金属塩と(ロ)芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩を、(ホ)ヒンダードアミン系化合物、(ヘ)トリアゾール系化合物、(ト)ベンゾフェノン系化合物、および(チ)ベンゾエート系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物に置き換えてなる、プロピレン系重合体組成物。

8. 請求項5に記載の(イ)芳香族リン酸の金属塩と(ロ)芳香族または脂環式カルボン酸の金属塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩を、(リ)脂肪酸グリセロールエステルと(ヌ)脂肪酸ジエタノールアミド化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物に置き換えてなる、プロピレン系重合体組成物。

9. 前記ブロック(a)の重量平均分子量(Mw)が1万~100万、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が6以下、アイソタクティックペンタッド連鎖の分率が95%以上、かつ1,3-不整結合の割合が0.02~3%である、請求項5~8のいずれか1項に記載のプロピレン系重合体組成物。

10. 前記プロピレンブロック共重合体のメルトフローレートが4~200 g/10分である、請求項5~9のいずれか1項に記載のプロピレン系重合体組成物。

11. (1)請求項1記載のプロピレンブロック共重合体と(2)無機充填材とを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が20~99重量%、前記無機充填材の含有量が1~80重量%である、プロピレン系樹脂組成物。

12. (1)請求項1記載のプロピレンブロック共重合体および(2)無機充填材に加えて、(3)エラストマーを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10~98重量%、前記無機充填材の含有量が1~80重量%、前記エラストマーの含有量が1~89重量%である、請求項11に記載のプロピレン系樹脂組成物。

13. (1)請求項1記載のプロピレンブロック共重合体および(2)無機充填材に加えて、(3)チーグラー系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂を含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10~94重量%、

前記無機充填材の含有量が1～80重量%、前記チーグラ系プロピレンの含有量が5～89重量%である、請求項11に記載のプロピレン系樹脂組成物。

14. (1) 請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体および(2) 無機充填材に加えて、(3) エラストマーと(4) チーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂とを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～93重量%、前記無機充填材の含有量が1～80重量%、前記エラストマーの含有量が1～84重量%、前記チーグラ系ポリプロピレンの含有量が5～88重量%である、請求項11に記載のプロピレン系樹脂組成物。

15. (1) 請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体および(2) エラストマーとを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～99重量%、前記エラストマーの含有量が1～90重量%である、プロピレン系樹脂組成物。

16. (1) 請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体および(2) エラストマーに加えて、(3) チーグラ系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂を含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～94重量%、前記エラストマーの含有量が1～85重量%、前記チーグラ系ポリプロピレンの含有量が5～89重量%である、請求項15記載のプロピレン系樹脂組成物。

17. (1) 請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体および(2) ガラス繊維、および(3) 不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が40～98重量%、前記ガラス繊維の含有量が1～50重量%、前記不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含有量が0.1～10重量%である、プロピレン系樹脂組成物。

18. (1) 請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体、(2) ガラス繊維、および(3) 不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンに加えて、(4) エラストマーを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～97重量%、前記ガラス繊維の含有量が1～50重量%、前記不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含有量が0.1～10重量%、前記エラストマーの含有量が1～88重量%である、請求項17記載のプロピレン系樹脂組成物。

19. (1) 請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体、(2) ガラス繊維、および(3) 不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンに加えて、(4) チーグラー系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂を含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～93重量%、前記ガラス繊維の含有量が1～50重量%、前記不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含有量が0.1～10重量%、前記チーグラー系ポリプロピレンの含有量が5～88重量%である、請求項17記載のプロピレン系樹脂組成物。

20. (1) 請求項1記載のプロピレンブロック共重合体、(2) ガラス繊維、および(3) 不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンに加えて、(4) エラストマーと(5) チーグラー系触媒を用いて製造されたポリプロピレン系樹脂とを含有し、前記プロピレンブロック共重合体の含有量が10～92重量%、前記ガラス繊維の含有量が1～50重量%、前記不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含有量が0.1～10重量%、前記エラストマーの含有量が1～83重量%、前記チーグラー系ポリプロピレンの含有量が5～87重量%である、請求項17記載のプロピレン系樹脂組成物。

21. ブロック(a)の重量平均分子量(Mw)が1万～100万、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が6以下、アイソタクティックペンタッド連鎖の分率が95%以上、かつ1,3-不整結合の割合が0.02～3%である、請求項11～20のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物。

22. 請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体のメルトフローレートが4～200g/10分である、請求項11～21のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物。

23. 射出成形品、中空成形品、および押出成形品からなる群から選ばれる成形品であって、請求項5～10のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物により構成されている、プロピレン系樹脂成形品。

24. 射出成形品、中空成形品、および押出成形品からなる群から選ばれる成形品であって、請求項11～22のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物により構成されている、プロピレン系樹脂成形品。

25. 記請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体に代えて、以下に示す要件(a)～(c)を満たすプロピレン系重合体を用いて構成される、請求項11～24のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物または成形品。

(a) : プロピレンから誘導される構成単位が100～80モル%、エチレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれるモノマーから誘導される構成単位が0～20モル%存在すること。

(b) : メルトフローレートが0.1～200g/10分であること。

(c) : 平均溶出温度が75～120℃の範囲にあり、溶出分散度が9以下であること。

26. 請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体に代えて、以下に示す要件(a)～(e)を満たすプロピレン系重合体を用いて構成される、請求項11～24のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物または成形品。

(a) : プロピレンから誘導される構成単位が100～94モル%、エチレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれるモノマーから誘導される構成単位が0～6モル%存在すること。

(b) : メルトフローレートが0.1～200g/10分であること。

(c) : 平均溶出温度が75～120℃の範囲にあり、溶出分散度が9以下であること。

(d) : アイソタクティックペンタッド連鎖の分率が95%以上であること。

(e) : 1,3-不整結合の割合が0.06～3%であること。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03030

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08F297/08, 210/06, C08L23/10, 53/00, C08K3/00, 5/098, 5/13, 5/10, 5/16, 5/52, 7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08F297/08, 210/06-210/16, C08L23/10-23/26, 53/00, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 6-287257, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 11 October, 1994 (11. 10. 94), Claims ; Table 1 (Family: none)	1-4 5-24
X Y	JP, 5-202152, A (Hoechst AG.), 10 August, 1993 (10. 08. 93), Claims & EP, 433989, A2 & US, 5322902, A	1-4 5-24
X Y	JP, 10-1573, A (Mitsui Chemicals, Inc.), 6 January, 1998 (06. 01. 98), Claims ; Par. Nos. [0014], [0108] to [0122] (Family: none)	1-6, 12, 14-16, 23, 24 11, 12
Y	JP, 8-12826, A (Ube Industries, Ltd.), 16 January, 1996 (16. 01. 96), Claims (Family: none)	13-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
4 August, 1999 (04. 08. 99)Date of mailing of the international search report  
17 August, 1999 (17. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03030

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-192500, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 12 July, 1994 (12. 07. 94), Claims & EP, 593221, A2 & US, 5391618, A	13-16
Y	JP, 9-296084, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 18 November, 1997 (18. 11. 97), Claims ; Par. No. [0085] (Family: none)	5-8
Y	JP, 8-157662, A (Tonen Chemical Corp.), 18 June, 1996 (18. 06. 96), Claims (Family: none)	17-22, 24
PY	JP, 10-251463, A (Japan Polychem Corp.), 22 September, 1998 (22. 09. 98), Claims (Family: none)	25, 26
PY	JP, 10-315357, A (Japan Polychem Corp.), 2 December, 1998 (02. 12. 98), Claims (Family: none)	25, 26

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/03030

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08F297/08, 210/06, C08L23/10, 53/00, C08K3/00, 5/098, 5/13, 5/10, 5/16, 5/52, 7/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08F297/08, 210/06-210/16, C08L23/10-23/26, 53/00, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 6-287257, A (三菱化成株式会社) 11. 10月. 1994 (11. 10. 94), 特許請求の範囲, 表-1 (ファミリーなし)	1-4 5-24
X Y	J P, 5-202152, A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 10. 8月. 1993 (10. 08. 93), 特許請求の範囲 & E P, 433989, A2 & U S, 5322902, A	1-4 5-24
X Y	J P, 10-1573, A (三井化学株式会社) 6. 1月. 1998 (06. 01. 98), 特許請求の範囲, 【0014】, 【0108】-【0122】 (ファミリーなし)	1-6, 12, 14-16, 23, 24 11, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 08. 99

国際調査報告の発送日

17.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

4 J

7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-12826, A (宇部興産株式会社) 16. 1月. 1996 (16. 01. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13-16
Y	JP, 6-192500, A (三菱油化株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲 & EP, 593221, A2 & US, 5391618, A	13-16
Y	JP, 9-296084, A (三井石油化学工業株式会社) 18. 11月. 1997 (18. 11. 97), 特許請求の範囲, 【0085】 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP, 8-157662, A (東燃化学株式会社) 18. 6月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	17-22, 24
PY	JP, 10-251463, A (日本ポリケム株式会社) 22. 9月. 98 (22. 09. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	25, 26
PY	JP, 10-315357, A (日本ポリケム株式会社) 2. 12月. 1998 (02. 12. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	25, 26